

1908.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE

N: 2.

# ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREIN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, C. U. R. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 25. HEFT 2.

DER GANZEN REIHE 330. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÜRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 15 M.*

*(Ausgegeben am 7. Februar 1908.)*

# Inhalt.

	Seite
1. Chr. Jensen. Bemerkungen zu meiner Arbeit über Münzdurchdringungsbilder. (Hierzu Taf. I.) . . . . .	185
2. M. v. Smoluchowski. Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen . . . . .	205
3. Karl Dörsing. Messung der Geschwindigkeit des Schalles in Flüssigkeiten und des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen des Äthers mit Hilfe Kundtscher Staubfiguren. (Hierzu Taf. II.) . . . . .	227
4. George Mc Phail Smith. Bemerkungen zu der Arbeit von Max von Wogau: Die Diffusion von Metallen in Quecksilber . . . . .	252
5. G. Jaffé. Über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen . . . . .	257
6. Fritz Deininger. Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd . . . . .	285
7. Burton Evans Moore. Über die Zerlegung der Spektrallinien von Barium, Yttrium, Zirkon und Osmium im magnetischen Felde . . . . .	309
8. Ernst Cuno. Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser . . . . .	346

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg, Pleiherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.







## ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 25.

1. *Bemerkungen zu meiner Arbeit über  
Münzdurchdringungsbilder;  
von Chr. Jensen.*

(Hierzu Taf. I.)

Bei Untersuchungen über die durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Münzabbildungen<sup>1)</sup> hatte ich gefunden, daß beim Negativ im allgemeinen den Erhabenheiten — sei es nun auf der von der Schicht abgewandten, sei es auf der derselben zugewandten Seite — relativ helle und den Vertiefungen relativ dunkle Stellen entsprechen, daß aber bei Silbergeld bei genügender Dicke die Erhabenheiten auf der der Schicht anliegenden Münzseite dunkel auf dem Negativ erscheinen.

Wenn nun die Art der Abbildung, wie sie bei Kupfer- bzw. Nickelmünzen gefunden wurde, in erster Linie jedenfalls als Wirkung der durch verschiedenen große Metallschichten hindurchgegangenen und daher an den verschiedenen Münzstellen verschieden stark absorbierten Primärstrahlen erkannt wurde, blieb es einstweilen noch dahingestellt, wie die Umkehrerscheinung beim Silbergeld zustande kommt. Es erschien mir zunächst wahrscheinlich, daß es sich hier um eine von der Unterseite der Münze ausgehende sekundäre Strahlung handle, welche die photographische Platte in entgegengesetztem Sinne beeinflußt als das vorhergehende Moment, und zwar derart, daß bei einer gewissen Münzdicke die Wirkung der verschieden dicke Metallschichten verschieden stark durchdringenden Primärstrahlen ausschlaggebend sei, daß bei einer gewissen Dickenzunahme beide Momente sich in ihrer Wirkung das Gleichgewicht hielten und daß schließlich bei weiterer Dickenzunahme die Wirkung der von der Unterseite ausgehenden Strahlen das Übergewicht über das andere Moment erhielten. Es hat sich nun aber durch weitere Untersuchungen herausgestellt, daß das für die Erklärung der Umkehrerscheinung

1) Chr. Jensen, Ann. d. Phys. 21. p. 901—912. 1906.

wesentlich in Betracht kommende Moment nicht in einer von der Unterseite der in Frage kommenden Münzen ausgehenden sekundären Strahlung zu suchen ist, sondern daß dieselbe bedingt ist durch eine relativ wenig absorbierbare sekundäre Strahlung, welche von der Hinterseite der Kasette bzw. von dem Gegenstand, auf welchem die Kasette steht, ausgehend das Glas der photographischen Platte durchdringt, bis es die der Schichtseite derselben anliegende Münzseite trifft.

Es zeigte sich zunächst bei Weiterführung der Versuche, daß es zum guten Gelingen der gleichzeitigen Abbildung beider Münzseiten bei Verwendung gewöhnlicher Holzkassetten oder aber von Pappkästen — welche bei den Aufnahmen gewöhnlich direkt auf dem hölzernen Laboratoriumstisch oder aber auf den üblichen Holzblöcken standen — absolut nötig ist, die photographische Platte auf eine Metallunterlage zu bringen.<sup>1)</sup> Da nun die Sekundärstrahlen des Holzes eine relativ große Durchdringungskraft besitzen, so wird man leicht zu der Annahme geführt, daß die die Glasplatte durchsetzenden Primärstrahlen in dem Boden der Holzkasette, im Holz der als Unterlage dienenden Blöcke oder aber im Holz des Tisches eine Sekundärstrahlung erzeugen, welche rückwärtsgehend das Glas der photographischen Platte durchsetzt und nun die durch die von den verschieden dicken Stellen verschieden stark absorbierten Primärstrahlen bedingte gleichzeitige Abbildung beider Münzseiten verwischt.<sup>2)</sup> Ich habe nun mit mehr oder weniger günstigem Erfolge Einlagen verschiedener Metalle — Aluminium, Blei, Eisen, Kupfer und Zinn — benutzt und möchte hier ausdrücklich darauf hinweisen, daß es oft geradezu erstaunlich ist, welchen enormen Einfluß auf die Güte der Abbildung die Einlage eines Metalles ausübt, welches einmal möglichst stark die von unten kommenden durchdringenden sekundären Strahlen absorbiert und welches außerdem so gewählt ist, daß die von ihm selber ausgehenden Sekundärstrahlen möglichst

1) Zufälligerweise hatte ich schon vor der ersten Publikation mehrfach eine Kasette mit dünner Metalleinlage benutzt.

2) *Anmerkung:* Daß man von analogem Gesichtspunkt aus in der medizinischen Röntgenpraxis die Operationstische mit Blei ausschlägt (vgl. B. Walter, Physikal.-Techn. Mitteilgn. in d. Fortschr. a. d. Gebiet d. Röntgenstrahlen 1. p. 82–87), war mir bis dahin unbekannt.

stark vom Glas absorbiert werden. Es geht daraus hervor, daß nicht nur die Art, sondern auch die Dicke des als Unterlage dienenden Metalles von entscheidendem Einfluß sein kann. Den günstigen Einfluß einer Metalleinlage zeigt Fig. 1, Taf. I, welche folgendermaßen zustande gekommen ist: Es wurden zwei frisch geprägte Einpfennig- und desgleichen zwei Fünfpfennigstücke mit der Zahlenseite auf die Schicht einer Schleussnerplatte gelegt. Die photographische Platte lag in einer Schachtel, wie sie zur Verpackung von Schleussneremulsionsplatten benutzt werden. Unter der linken Hälfte der Platte lag eine Bleiplatte von 3,5 mm Dicke, wogegen unter der anderen Hälfte keine Metalleinlage war. Über der photographischen Schicht war die Antikathode einer Röntgenröhre, deren Härte zu gut 5,75 B. W. geschätzt wurde.<sup>1)</sup> Es ist nun deutlich zu erkennen, daß die beiden Seiten der über der Bleieinlage liegenden Münzen durch die Bestrahlung schön abgebildet wurden, wogegen die beiden anderen Münzen nur sehr verschwommene Bilder lieferten. — Auch die in Fig. 2, Taf. I, wiedergegebenen Münzdurchdringungsbilder wurden durch Benutzung einer Metalleinlage erhalten. In diesem Fall wirkte eine Röntgenröhre, deren Härte ca. 6 B. W. betrug und durch welche ein Strom von 0,3 bis 0,4 Milliampere ging, zwei Minuten lang, indem die Antikathode der Röhre ca. 29 cm von der Schicht der Schleussnerplatte entfernt war. Auf der Schicht der Platte lagen, mit der Zahl der Schicht zugekehrt, der Reihe nach: ein Zweipfennigstück, ein Zweioestück, ein Fünfpfennigstück, ein Zehnellerstück, ein Zehncentimesstück und ein silbernes Zwanzigpfennigstück; in der Mitte lag, mit dem Adler der Schicht zugekehrt, ein Goldfünfmärkstück.<sup>2)</sup> Hier wurde eine

1) Vgl. B. Walter, Über das Röntgensche Absorptionsgesetz und seine Erklärung, Ann. d. Physik 17. p. 562. 1905.

2) In der angegebenen Weise habe ich zum Teil in Bruchteilen einer Minute gute Durchdringungsbilder erhalten, so beispielsweise innerhalb sieben Sekunden ein leidlich gutes Durchdringungsbild eines Einpfennigstückes. Ein sehr gut gelungenes Durchdringungsbild eines Einpfennigstückes erhielt ich, indem ich eine Röntgenröhre, deren Härte auf 5,75 B. W. geschätzt wurde und durch welche ein Strom von drei bis vier Milliampere ging, dreißig Sekunden lang wirken ließ; dabei war die Antikathode ca. 14 cm von der Schicht der Schleussnerplatte entfernt. — Bei dickeren Münzen bzw. Medaillen — man tut dann gut, möglichst

Kombination von sieben verschiedenen Münzen gewählt; im allgemeinen jedoch wird man natürlich bessere Resultate erzielen, wenn man für jedes Stück eine besondere Aufnahme macht, da entsprechend dem verschiedenen Metallgehalt bzw. der verschiedenen Dicke oder Prägung jede Münze zur Erreichung der günstigsten Aufnahme unter sonst gleichen Bedingungen eine verschiedene Belichtungsdauer erfordern wird.

Während nun zum guten Gelingen derjenigen Bilder, bei denen auf dem Negativ die Erhabenheiten beider Münzseiten relativ hell gegenüber den Vertiefungen erscheinen, sich eine Metalleinlage als absolut nötig erwiesen hat, schien letztere geradezu störend zu wirken, wenn es sich um die Erreichung der umgekehrten Erscheinung handelte.<sup>1)</sup> Das brachte mich

---

harte Röhren zu verwenden — braucht man selbstverständlich entsprechend längere Zeit für die Aufnahmen. So versuchte ich es, eine Durchdringungsaufnahme einer Bronzemedaille zu machen, welche eine Dicke von gut einem Zentimeter hatte. Es wirkte ca. eine halbe Stunde lang eine Röhre, deren Antikathode von der Schicht einer Schleussnerplatte 20 bis 21 cm entfernt war, deren Härte etwa zwischen 5,75 und 6 B. W. lag, und durch welche ein Strom von 2,0 bis 2,4 Milliampere ging. Dabei ist sowohl das Wappen der photographischen Schicht anliegenden als auch der Lorbeerkranz der von der Schicht abgewandten Seite bei der Entwicklung recht gut herausgekommen. Es sei übrigens bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß Prof. Dunker aus Rendsburg bereits im Jahre 1898 die große Durchdringungskraft der Röntgenstrahlen für Metalle festgestellt hatte, bevor dieselbe allgemein bekannt war. Er war dadurch auf weitere diesbezügliche Untersuchungen geführt worden, daß er versehentlich eine mit Röntgenstrahlen zu bestrahlende photographische Platte so eingelegt hatte, daß die Schicht von der Röhre abgewandt war, wobei er durch die Größe der Wirkung überrascht war. Jedoch hat er nichts darüber veröffentlicht.

1) *Anmerkung.* Diese Untersuchungen wurden im allgemeinen mit Strahlen angestellt, welche einer Röntgenröhre von der Härte 5½ bis 6 B.W. entsprachen. — Es mag hier auch erwähnt sein, daß ich vereinzelt auch Umkehrerscheinung bei Silbergeld bei Verwendung einer Metalleinlage erhielt; derartige Fälle schienen aber im wesentlichen dadurch ihre Erklärung zu finden, daß die Metalleinlage nicht dick genug gewesen war, um die in Betracht kommenden sekundären Strahlen genügend zu absorbieren, bevor sie die photographische Platte trafen. — Es sei hier auch erwähnt, daß es bei Verwendung eines Pappkastens, der auf einer Holzunterlage steht, nicht gleichgültig zu sein scheint, ob man die Metallplatte im Kasten oder unterm Kasten anbringt, indem der Unterschied in dem Sinne liegt, als ob der Boden der Pappschachtel relativ stark

naturgemäß auf den Gedanken, daß die dunkle Abbildung der der photographischen Schicht anliegenden Münzerhabenheiten durch jene vorher besprochenen, von unten kommenden Sekundärstrahlen großer Durchdringungskraft bedingt sei. Und dieser Gedanke hat durch weitere Untersuchungen mehr und mehr Stütze erhalten.

So wurde eine Reihe von Aufnahmen in der Weise angestellt, daß die auf der Schicht einer auf Holzunterlage befindlichen Schleussnerplatte liegenden Geldstücke mit so dicken Bleiplatten bedeckt waren, daß die Primärstrahlen einer darüber befindlichen Röntgenröhre die Münze praktisch genommen nicht mehr durchdringen konnten.<sup>1)</sup> Auf diese Weise erhielt ich in sehr ausgeprägter Weise die Umkehrerscheinung. In diesen Fällen konnten nun solche durch die die Münzen durchdringenden Primärstrahlen bedingte Sekundärstrahlen für die Entstehung des Umkehrreffektes nicht in Betracht kommen, und es bleiben nur solche Primärstrahlen übrig, welche an den Münzen vorbeigegangen sind.<sup>2)</sup> Diese können natürlich nicht direkt die Abbildung herbeiführen, und man wird bei den Erklärungsversuchen zunächst weitergeführt auf die durch diese Primärstrahlen bedingten Sekundärstrahlen, welche das unter der Münze liegende Glas der photographischen Platte von der Rückseite her durchdringend, auf die Münze treffen. Übrigens muß hier darauf hingewiesen werden, daß auch das Glas der photographischen Platte selber in dem nämlichen Sinne wirkt wie eine Holzunterlage. Nachdem verschiedene Aufnahmen darauf hingedeutet hatten, unternahm ich syste-

---

durchdringungsfähige Sekundärstrahlen nach oben sendet, was auch ohne weiteres verständlich erscheinen dürfte. Allerdings ist diese Wirkung des Schachtelbodens nicht groß, was wohl erklärlich erscheint bei der geringen Tiefe, aus der in diesem Falle die Sekundärstrahlen herausdringen. — Nicht unerwähnt möchte ich schließlich die Tatsache lassen, daß man auch bei Verwendung von Paraffinklötzen statt der Holzunterlage besonders leicht die Umkehrerscheinung erhält.

1) So wurden mehrfach Bleiblöcke von einer Gesamtdicke von 9 mm angewandt.

2) Selbstverständlich wurde bei allen diesen Untersuchungen durch passende Kontrollversuche jede Möglichkeit einer Abbildung der Münzen bzw. entsprechender Platten mit Kanälen ohne Zutun der Röntgenstrahlen völlig ausgeschlossen.

matische diesbezügliche Untersuchungen. Die Fig. 3, Taf. I, zeigt eine hierher gehörende Aufnahme. In diesem Falle war in eine Kartonschachtel zunächst eine Bleiplatteneinlage von ca. 10 mm Dicke hineingebracht worden, auf diese war eine Schicht von 22 Glasplatten (Dicke gut 3 cm) und auf letztere die Schleussnerplatte, mit Schicht nach oben, gelegt. Auf die Schicht wurden nun der Reihe nach, mit der Zahl der Schicht zugekehrt, folgende Geldstücke gelegt: Ein Einpfennig-, ein Fünfpennig-, ein Zehn Heller-, ein Fünfzigpfennig- und ein Einhalbmarkstück. Auf jedem der Geldstücke lagen zwei runde Bleiplatten von einer Gesamtdicke von ca. 7 mm. Über dem Schachteldeckel war eine Röntgenröhre so angebracht, daß die Antikathode von der photographischen Schicht 15—16 cm entfernt war. Die Röhrenhärte betrug ca. 6 B.W. und während der 6 Min. dauernden Belichtung ging durch dieselbe ein Strom von kaum 0,3 Milliamp. hindurch. Nach der Entwicklung der Platte war bei den drei ersten Münzen kaum etwas von Detail zu erkennen, wogegen sich die Erhabenheiten des Silbergeldes recht schön dunkel abgebildet hatten<sup>1)</sup>, was bei den hier gewählten Dimensionen der verschiedenen Einlagen doch wohl nur als eine Wirkung des Glases betrachtet werden kann.

Wenn nun auch die eben besprochenen Versuche deutlich genug dafür sprechen, daß etwaige in der Münze entstandene Sekundärstrahlen für die Entstehung der in Frage stehenden Erscheinung belanglos sind, so zog ich es doch vor, noch eine andere Versuchsanordnung zu treffen, bei welcher von vornherein jede etwa durch die Münze hindurchgehende Primärstrahlung ausgeschlossen war. Zu dem Ende ließ ich die Primärstrahlen einer Röntgenröhre durch eine Bleiblende mit genügend dicker Wandung gehen. Dieselben fielen auf ein 1 cm dickes und 30 cm im Quadrat haltendes Brett aus Nußbaumholz, welches einen Winkel von ungefähr 60° mit der vertikalen, die Bleiblende enthaltenden Wand bildete. Ungefähr 15 cm über der Mitte des Holzbrettes war horizontal eine Pappschachtel angebracht, in welcher sich eine Schleussnerplatte befand, in der mit Zahl auf Schicht ein Zweipfennig-,

1) Das dem Negativ des Einhalbmarkstückes entsprechende Positiv der Tafel ist leider recht flau geworden.

ein Zwanzigheller-<sup>1)</sup> und ein Fünfzigpfennigstück lagen. Bei der Pappschachtel war der Pappboden entfernt und durch einen Boden aus schwarzem Karton ersetzt worden. Wenn nun in diesem Fall eine Münzabbildung zustande kommt, so kann dieselbe nur durch die vom Holz ausgehenden, den schwarzen Karton sowie das Glas der photographischen Platte durchdringenden Sekundärstrahlen bewirkt sein. Tatsächlich bildeten sich auch in diesem Fall die Zahlen des Fünfzigpfennigstückes gut ab, wogegen von den beiden anderen Münzen keine Abbildung zustande kam. Bei mehreren analogen Aufnahmen fand ich stets dasselbe Resultat.

Es könnte nun scheinen, als ob dies letzte Resultat in völliger Übereinstimmung mit den bei den anderen Versuchsanordnungen gewonnenen Ergebnissen stünde. Es muß aber ergänzend bemerkt werden, daß wenn auch bei der anderen Versuchsanordnung Silber immer ganz besonders bevorzugt in dieser Richtung war, so doch tatsächlich die Umkehrerscheinung nicht völlig auf Silber beschränkt war und daß das völlige Fehlen derselben, welches ich bei den oben genannten Versuchen bei Kupfer und Nickel fand, wohl wesentlich auf Konto davon zu setzen ist, daß die bis zu den Münzen gelangende Sekundärstrahlung bei den durch die Versuchsanordnung bedingten Dimensionen besonders gering war. So fand ich neuerdings bei der zuerst besprochenen Versuchsanordnung wiederholentlich bei Kupfer- und vor allem bei Goldgeld eine, wenn auch schwache, so doch genügend deutliche dunkle Abbildung der der Schichtseite anliegenden Erhabenheiten der Münzen, welche jedenfalls bis jetzt auf keine andere als die erwähnte Ursache zurückgeführt werden konnte. Daraufhin wurden verschiedene reine Metalle nach dieser Richtung hin untersucht.

So wurde unter anderem folgender Versuch angestellt: Es wurden von verschiedenen Metallblechen erst zwei Streifen geschnitten, und auf dieselben wurde mittels Syndäticons ein dritter Streifen von gut der doppelten Breite des nämlichen Metalles so aufgeklebt, daß ein Kanal entstand, dessen Tiefe angenähert der Dicke des verwandten Metallbleches entsprach.

---

1) Das Zwanzighellerstück besteht aus reinem Nickel.



Auf diese Kombination wurde sodann eine Bleiplatte von gut 3 mm Dicke geklebt. Nun wurden vier Reihen verschiedener derartiger Klötze so auf eine Schleussnerplatte gestellt, daß die Kanäle der Schicht zugewandt waren. In der ersten Reihe war Aluminium mit Kanaltiefen von 0,10 und 0,46 mm. In der zweiten Reihe befand sich Kupfer (Tiefe des Kanals = 0,07 mm) und Zink (Kanaltiefe = 0,10 mm). In der dritten Reihe war in der angegebenen Reihenfolge: Palladium (Kanaltiefe = 0,10 mm), Silber (Kanaltiefe = 0,02 und 0,10 mm), Cadmium (Tiefe = 0,05 und 0,50 mm) und Zinn (Tiefe = 0,20 mm). In der vierten Reihe endlich befand sich in der hier angegebenen Reihenfolge: Platin (Kanaltiefe = 0,10 und 0,30 mm), Gold (Tiefe = 0,15 mm) und Blei (Tiefe = 0,25 mm). Dabei ist zu bemerken, daß die Metalle so angeordnet waren, daß diejenigen Elemente in einer Reihe lagen, welche nach der Lothar-Meyerschen Kurve der Atomvolumina auf dem nämlichen Ast liegen, und daß ich die auf diese Weise entstandenen vier Gruppen nach dem Vorgang von Voller und Walter<sup>1)</sup> als Aluminium-, Kupfer-, Silber- und Platingruppe bezeichnen werde. Es wurde die Pappschachtel, auf der sich die Platte befand, auf eine Holzunterlage gestellt. Nun wurde 6 Min. lang mit einer über der Schachtel befindlichen Röntgenröhre bestrahlt, deren Antikathode ca. 13 cm von der photographischen Schicht entfernt war, deren Härte gut 6 B.W. betrug und durch welche ein Strom von gut 0,2 Milliamp. hindurchging. Beim Aluminium war vom Kanal nichts zu sehen. Bei sämtlichen anderen Metallen dagegen war die Umkehrerscheinung mehr oder weniger deutlich ausgeprägt, vor allem bei der Silber- und der Platingruppe, und zwar, wie es schien, am deutlichsten bei der ersteren. Dieser Versuch wurde, indem Eisen mit einer Kanaltiefe von 0,55 mm, Nickel mit einer Kanaltiefe von 0,10 und einer solchen von 0,23 mm, Kupfer mit einer Kanaltiefe von 0,55 mm, Zink mit einer Kanaltiefe von 0,45 mm, Zinn mit einer Tiefe von 0,50 mm und Blei mit einer solchen von ebenfalls 0,50 mm hinzugenommen wurde, mit geringen Modifikationen mehrfach mit gleichem Resultat wiederholt, wobei auch noch erwähnt sei,

1) A. Voller u. B. Walter, Wied. Ann. 61. p. 103. 1897.



daß abgesehen von der verschieden starken photographischen Wirkung der verschieden weit von der Platte entfernten Metallflächen auch die Abbildung der der Silbergruppe angehörnden Metalle an sich besonders stark zu sein schien<sup>1)</sup>, und zwar auch erheblich größer als bei den zur Platingruppe gehörenden Metallen. Für sich habe ich mehrfach gleichzeitig Aluminium, Silber, Cadmium und Antimon untersucht, bei welcher Gelegenheit ich die Umkehrerscheinung auch bei dem zur Silbergruppe gehörenden Antimon stark ausgebildet fand. Eine Beziehung der Stärke der Differenzwirkung zur Tiefe der Kanäle scheint wohl vorhanden zu sein, und zwar derart, daß die Differenzwirkung jedenfalls bis zu einer gewissen Tiefe mit der Tiefe wächst. Weiteres hierüber kann ich jedoch noch nicht angeben und habe ich auch keine eingehenden diesbezüglichen Untersuchungen angestellt, da ich noch nicht in der Lage war, genauere quantitative Messungen mit einem dazu geeigneten Photometer anzustellen.

Erwähnenswert ist es wohl, daß auch die Platte mit den mit den angegebenen Kanälen versehenen Metallkombinationen in vorher angegebener Weise von unten mit von Holz — und zwar in diesem Fall Pappelholz von 3,3 cm Dicke — ausgehenden Sekundärstrahlen bestrahlt wurde. Auch diese Versuche wurden mehrfach mit geringen Modifikationen wiederholt und es lagen die Resultate hinsichtlich der verschiedenen Metalle durchaus in dem eben vorher angegebenen Sinne. Dabei aber muß notwendig erwähnt werden, daß diese sämtlichen — also sowohl bei Bestrahlung mit Sekundärstrahlen von unten als auch bei Bedeckung mit Blei und Bestrahlung mit Primärstrahlen von oben — Versuche mit Röhren angestellt wurden, deren Härte nahezu 6 B.W. betrug, da es nicht ausgeschlossen erscheint, daß sich die Resultate bei Verwendung von weicheeren Röhren verschieben. Es wurde bei diesen Versuchen die Härte von ca. 6 B.W. benutzt, weil

---

1) Durch diese Verschiedenheit in der die photographische Schicht schwärzenden Wirkung der verschiedenen Metalle an sich wird offenbar die Beurteilung der Differenzwirkung leicht sehr erschwert. Nichtsdestoweniger sei aber erwähnt, daß es bisher stets den Anschein hatte, daß diese Differenzwirkung stärker ausgeprägt ist bei den zur Silber- als bei den zur Platingruppe gehörenden Metallen.

dies ungefähr diejenige Härte ist, bei welcher man, wie es scheint, die Münzdurchdringungsbilder, welche den Ausgangspunkt zu diesen Untersuchungen boten, am leichtesten gut erhält, und weil ich mit der nämlichen Härte die Umkehrerscheinung verfolgen wollte.

Im Anschluß hieran möchte ich nicht versäumen, auf folgendes aufmerksam zu machen. In einer Anmerkung meiner ersten Publikation über Münzdurchdringungsbilder wurde erwähnt, daß wenn Metallblöcke mit einer zylindrischen Höhlung auf der der Schichtseite einer photographischen Platte zugekehrten Seite und mit einem entsprechenden auskompensierenden zylindrischen Aufsatz auf der anderen Seite von einer über der Platte befindlichen Röntgenröhre bestrahlt würden, das Negativ bei Verwendung von Aluminium dunkle Mitte und hellen Rand, dagegen bei Verwendung von Kupfer und Silber helle Mitte und dunklen Rand zeige. Ich deutete damals an, daß dies verschiedene Verhalten von Kupfer und Silber einer- und Aluminium andererseits vielleicht jedenfalls zum Teil seine Erklärung dadurch finden könne, daß die — in diesem Fall also von oben kommend gedachten — Sekundärstrahlen des Aluminiums erheblich weniger von der Luft absorbiert werden als diejenigen der schwereren Metalle. Allerdings schien mir dies noch fraglich, und ich ließ die Erklärung einstweilen noch dahingestellt. Dies verschiedene Verhalten der verschiedenen Sekundärstrahlen hinsichtlich der Absorption durch die Luft spielt nun offenbar für das bei den erwähnten Blöcken auftretende Phänomen gar keine Rolle, sondern es sprechen die neuerdings in dieser Richtung angestellten Versuche deutlich dafür, daß auch hier wesentlich die von unten kommenden Sekundärstrahlen entscheidend sind. Die Versuche wurden wesentlich mit Blöcken aus Aluminium, aus Kupfer und aus Silber angestellt, und zwar wurden dieselben bei Bestrahlung mit Primärstrahlen von oben in der Weise variiert, daß entweder eine Metalleinlage benutzt wurde oder nicht, daß die Blöcke, um die das Metall durchsetzenden Primärstrahlen nach Möglichkeit auszuschalten, mit Blei bedeckt waren, oder auch nicht. Die Resultate dieser Versuche liegen nun alle in dem Sinne, daß der relativ dunkle Rand auf dem Negativ beim Kupfer und Silber in ähnlicher Weise wie die

bei den Münzen beobachteten Umkehrerscheinungen durch die Wirkung wenig absorbierbarer, von unten kommender Sekundärstrahlen zu erklären ist. Das nämliche zeigte sich bei einer Versuchsanordnung, wo Primärstrahlen überhaupt nicht auf die Platte fielen und die Sekundärstrahlen, von unten von einer Tafel aus Pappelholz herkommend, erst das Glas der photographischen Platte durchdringen mußten, bevor sie die photographische Schicht und die Metallklötze trafen. Bei dieser Versuchsanordnung wurden übrigens auch mit dem gleichen Resultat entsprechend geformte Blöcke aus Messing, Eisen und Zink untersucht. Während nun von vornherein — auch ohne Bedeckung mit Blei — bei den Blöcken aus spezifisch schwerem Metall eine Sekundärstrahlung von starker Durchdringungskraft nicht in Frage kommt, liegt die Sache umgekehrt beim Aluminium, welches zwar relativ wenig, dafür aber um so durchdringungsfähigere Sekundärstrahlen aussendet, und es scheinen wesentlich diese Strahlen zu sein, welche bei früheren Aufnahmen auf dem Negativ stets dunkle Mitte und hellen Rand ergaben. Insofern scheinen sich hier die Verhältnisse mehr den beim Bestrahlen mit Radium hervorgerufenen zu nähern, wo das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen auch bei den schwereren Metallen erheblich stärker ist als bei den Röntgenstrahlen und wo sowohl bei Aluminium als auch bei Eisen, Kupfer, Zink und Silber bei Bestrahlung von oben stets dunkle Mitte und heller Rand<sup>1)</sup> gefunden wurde. Von unten kommende sekundäre Röntgenstrahlen spielen hier beim Aluminium jedenfalls eine ganz geringe Rolle, denn wenn ich mit zylindrischer Höhlung versehene Blöcke oder aber mit Kanälen versehene Bleche aus Aluminium mit Sekundärstrahlen von relativ hoher Durchdringungskraft von unten bestrahlte, so bildeten sich niemals die Kanäle oder Höhlungen ab, und es zeichneten sich nur die Blöcke bzw. Bleche als Ganzes ab, und zwar in solcher Helle auf dem dunklen Grunde, daß man die Abbildung auf Konto der Schirmwirkung setzen konnte, welche die Blöcke gegenüber der Einwirkung der roten Strahlen

1) Wie in der früheren Arbeit, beziehen sich die im Text vor kommenden Bemerkungen bzw. Überlegungen stets, auch wenn es nicht ausdrücklich angegeben ist, auf die Negative der Aufnahmen, wogegen die Lichtdrucktafel die Positive wiedergibt.

auf die photographische Schicht beim Einlegen bzw. Ausnehmen der Platten ausübten. Immerhin mag es ja trotzdem sein, daß eine gewisse, wenn auch noch so geringe, Einwirkung des Aluminiums auf die photographische Schicht bei Bestrahlung mit wenig absorbierbaren Sekundärstrahlen vorhanden ist, und in diesem Sinne mag vielleicht die Tatsache aufzufassen sein, daß bei einigen Aufnahmen mit Aluminiumblöcken die Dunkelheit der Mitte gegenüber dem helleren Rand offenbar zunahm, wenn statt solcher Substanzen, welche Sekundärstrahlen von hoher Durchdringungskraft aussenden, Einlagen aus spezifisch schweren Metallen benutzt wurden.

Wenn nun auch aus den bisherigen Versuchen hervorgeht, daß die Umkehrerscheinung bei den Münzabbildungen durch von unten kommende Sekundärstrahlen relativ hoher Durchdringungskraft herrührt, so bleibt doch noch die Frage offen, in welcher Weise die Erscheinung durch diese Sekundärstrahlen zustande kommt. Zu einem bestimmten Resultat in dieser Beziehung bin ich allerdings noch nicht gekommen. Zunächst schien mir der Gedanke nahe zu liegen, daß diese Sekundärstrahlung bei den in Frage stehenden Metallen eine Tertiärstrahlung bewirkt, welche dann direkt auf die photographische Schicht einwirkt. Immerhin bleiben aber zunächst noch immer andere Erklärungsmöglichkeiten. Bei der Voraussetzung einer die Schicht beeinflussenden Tertiärstrahlung könnten nun etwa bei der Abbildung von Erhabenheiten bzw. Vertiefungen rein geometrische Verhältnisse ausschlaggebend sein, oder aber man könnte sich denken, daß eine verschieden starke Absorption in den verschieden dicken Luftschichten das Resultat herbeiführt, oder schließlich, daß beide Momente in Betracht kommen.<sup>1)</sup> Das Wahrscheinlichere schien mir zunächst zu sein, daß eine etwa vorhandene tertiäre Röntgenstrahlung bei

1) An dieser Stelle sei erwähnt, daß ich frühere Versuche mit einem mit zylindrischer Höhlung versehenen und mit Radiotellur überzogenen Kupferblock nachprüfte und das Resultat bestätigt fand, daß auch im Vakuum beim Negativ die Mitte hell und der Rand dunkel ist (zwischen Rand und Mitte scharfer dunkler Trennungsestrich). Es wurde eine Schleussenerplatte benutzt und das Vakuum belief sich auf ungefähr ein Hundertstel Millimeter. Wenn man nun auch von den  $\alpha$ -Strahlen keine direkten Schlüsse auf die sekundären Röntgenstrahlen machen kann, so dürfte das Resultat jedenfalls im gegebenen Zusammenhang von Interesse sein.

den Metallen, welche die Umkehrerscheinung besonders gut zeigen, besonders stark durch die Luft absorbiert werde. Dagegen schienen allerdings eine schon vor längerer Zeit erhaltene Aufnahme zu sprechen, wo die Umkehrerscheinung durch gutes, lichtdichtes schwarzes Papier, wie es zum Einwickeln photographischer Platten Verwendung findet, hindurchging. Es handelte sich in diesem Fall um ein mit der Zahlenseite der Schicht zugekehrtes Fünfzigpfennigstück, dessen Adlerseite abgeschliffen war und auf welchem ein auf beiden Seiten glattgeschliffenes Fünfzigpfennigstück lag. Diese Münzkombination lag in einer Pappschachtel ohne Metalleinlage, welche auf Holz stand und über welcher 12 Minuten lang eine Röntgenröhre wirkte, deren Härte ca. 6 B.W. betrug, deren Antikathode ca. 13,5 cm von der photographischen Schicht entfernt war und durch welche ein Strom von durchschnittlich ca. 0,25 Milliamp. floß. Diese Aufnahme wurde später mit demselben Resultat wiederholt.<sup>1)</sup>

Darauf wurde der Versuch in der Weise variiert, daß gleichzeitig die früher erwähnten Metallkombinationen, bei denen über ihnen angebrachte Bleiklötze zur Schwächung bzw. Abhaltung der Primärstrahlen dienten und bei welchen die Kanäle durch eine Kombination von drei Plättchen aus dem nämlichen Metall (Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Palladium, Silber, Cadmium, Zinn, Platin, Gold, Blei) gebildet waren, von oben mit primären Röntgenstrahlen bestrahlt wurden, während sie durch das erwähnte schwarze Papier (Dicke ca. 0,08 mm) von der Schicht einer Schleussnerplatte getrennt waren. Auf dem Negativ zeigten sich deutlich, wenn auch nicht besonders schön, die Kanäle bei den der Silbergruppe angehörigen Metallen. Bei den übrigen Metallen jedoch — auch bei denen der Platingruppe — war in diesem Fall mit Sicherheit von Umkehrerscheinung nichts zu konstatieren. Bei einer weiteren Aufnahme, bei der das nämliche schwarze Papier zwischen den abzubildenden Metallen und der Schicht einer Schleussnerplatte lag, wurden die Metallkombi-

1) Es sei hierbei erwähnt, daß es mir nicht gelungen ist, die Umkehrerscheinung beim Silber durch Kupferblech von 0,07 und durch Aluminiumblech von 0,10 mm Dicke hindurch zu erhalten. Möglicherweise entsteht ja auch im Papier eine neue sekundäre Strahlung.

nationen von den von unten herkommenden Sekundärstrahlen von Pappelholz bestrahlt. Es wurde übrigens in diesem Fall nur *eine* Zinkkombination benutzt, und zwar die mit einer Kanaltiefe von 0,50 mm. Ohne weiteres war die Umkehrerscheinung hier sichtbar bei den Metallen der Silbergruppe; sicher erkennbar war dieselbe außerdem nur noch bei Kupfer mit einer Kanaltiefe von 0,50 und bei Blei mit Kanaltiefen von 0,50 und von 0,25 mm, bei letzterer jedoch nur noch eben zu erkennen. Am deutlichsten war die Erscheinung ausgeprägt bei Cadmium mit einer Kanaltiefe von 0,50 und bei Zinn mit der nämlichen Kanaltiefe. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß die Erscheinung deutlicher hervortrat bei Cadmium mit einer Kanaltiefe von 0,05 mm als bei Silber mit einer solchen von 0,10 mm, wie es mir denn überhaupt bei sämtlichen hier in Frage kommenden Versuchen auffällig war, daß die Umkehrerscheinung auffällig leicht bei Cadmium hervortrat, selbst wenn die Dickenunterschiede im Metall sehr gering waren. Ebenso mag hervorgehoben werden, daß hier entsprechend den übrigen Aufnahmen mit zwischengeschaltetem schwarzem Papier nicht nur die Differenzwirkung besonders stark bei den Metallen der Silbergruppe ausgeprägt erschien, sondern daß auch die Abbildung dieser Metalle an sich besonders, ja auffällig kräftig hervortrat. Da sich nun diese besonders starke Abbildung der zur Silbergruppe gehörigen Metalle auch ohne Zwischenschaltung von Papier zeigte, so könnte man vielleicht denken, durch die Stärke der Tertiärstrahlung dieser Metalle an sich auch die starke Abbildung bei Zwischenschaltung von schwarzem Papier erklären zu können. Auf alle Fälle aber — sichere Resultate werden sich, wie gesagt, offenbar nur durch genaue photometrische Messungen finden lassen — führen diese Aufnahmen nicht zu der Ansicht, als ob die etwa vom Silber ausgehenden Strahlen eine besonders starke Absorption durch das Papier erleiden, was man doch wohl erwarten dürfte, wenn man das besonders leichte Zustandekommen der Umkehrerscheinung bei diesen Metallen auf Konto einer besonders starken Absorption durch die zwischen Metall und photographischer Schicht befindlichen Luft setzen will.

Von diesem Gesichtspunkt aus scheinen übrigens auch

einige Aufnahmen von Interesse zu sein, welche ich mit einem versilberten Zwei- bzw. Fünfpfennigstück erhielt. Diese Münzen wurden auf die Schicht einer Schleussnerplatte gelegt, welche von oben mit den von einer Röntgenröhre ausgehenden Strahlen bestrahlt wurde. Um nach Möglichkeit eine Durchdringung der Münzen durch Primärstrahlen zu verhindern, waren dieselben mit einer Bleischicht bedeckt, deren Dicke zum Teil 3 mm, zum Teil 7 mm betrug. Dabei wurde nur eine zum mindesten äußerst schwer erkennbare Umkehrerscheinung erhalten, während ein mit einer Bleischicht von entsprechender Dicke bedecktes Zwanzigpfennigstück unter sonst genau gleichen Bedingungen die Erscheinung gut zeigte. Daraus dürfte man, scheint mir, entnehmen, daß, wenn überhaupt für die Erklärung des Phänomens eine Tertiärstrahlung in Frage kommt, dieselbe jedenfalls aus einer gewissen Tiefe der Metalle herauskommen muß, und damit wiederum wäre schwer die Vorstellung zu vereinigen, daß die dünnen Luftschichten zwischen Metall und photographischer Schicht das wesentlich Wirksame sind, wenn man nicht etwa annehmen will, daß eine aus dem Kupfer austretende Tertiärstrahlung die Wirkung der von der dünnen Silberschicht herrührenden Tertiärstrahlung ganz oder jedenfalls größtenteils verdeckt.

Ich habe nun schließlich versucht, der Frage direkter beizukommen, indem Versuche im Vakuum angestellt wurden, wobei allerdings gleich bemerkt sei, daß ich die Versuche nicht als abgeschlossen betrachte, weil ich noch nicht das gewünschte Vakuum erhielt, daß ich aber nichtsdestoweniger mit der Publikation der bis jetzt gewonnenen Ergebnisse nicht länger zögern möchte. Zunächst wurden nur geringe Vakua, und zwar solche von ca. 75 und von ca. 60 mm Druck, benutzt, und es wurden stets Parallelaufnahmen bei gewöhnlichem Druck gemacht. Als Unterlage der photographischen Platten diente ein Block aus Föhrenholz. Dabei wurden deutliche Umkehrerscheinungen beim Silber gefunden, ohne daß ein prinzipieller Unterschied gegenüber den Aufnahmen in gewöhnlicher Luft zu konstatieren war. Bei einer anderen Aufnahme belief sich das Vakuum auf ca. 15 Hundertstel Millimeter. Die photographische Platte (Schleussner) lag auf einem Block aus Föhrenholz von 2,7 cm Dicke, auf der Schicht lag ein Zweipfennig-



ein Zwanzigpfennig-, ein Zwanzigheller- und ein Fünfzigpfennigstück und auf jede der vier Münzen war eine Bleischicht von 11,5—12 mm Dicke gelegt. Die über der Platte befindliche Röntgenröhre, deren Antikathode ca. 12 cm von der photographischen Schicht entfernt war, wirkte 12 Minuten. Die Röhrenhärte belief sich auf 6 B.W. und es floß ein Strom von nahezu 0,1 Milliamp. durch dieselbe. Diese Aufnahme wurde darauf in der Weise variiert, daß sonst nach Möglichkeit dieselben Bedingungen herrschten, dagegen die Platte mit den Metallen sich statt im Vakuum in Luft von normalem Druck befand. In beiden Fällen nun erschien eine deutliche dunkle Zeichnung der der Schicht anliegenden Münzseite nur beim Silbergeld, und ich möchte nicht gern darüber entscheiden, ob die Umkehrerscheinung im einen Fall schärfer zum Ausdruck kam als im anderen. Wenn aber wirklich die nun mehrfach erwähnten Luftschichten eine Rolle bei der Erscheinung spielen, so müßte sich doch wohl bei einem Luftdruck, der 5066 mal geringer ist als der normale Druck von 760 mm, ein prinzipieller Unterschied zeigen, der doch vermutlich in der Richtung zu suchen wäre, daß die Abbildung der verschieden weit von der photographischen Schicht entfernten Teile der nämlichen Münze wesentlich undeutlicher ausfällt. Immerhin behalte ich mir jedoch noch vor, bei Gelegenheit weitere Untersuchungen in möglichst hohen Vakuis anzustellen. Auch könnte man noch Untersuchungen in anderen Gasen anstellen.

Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß auch der Gedanke nicht ganz fern lag, daß man es bei der Umkehrerscheinung vielleicht mit einer chemischen Wirkung an den Berührungstellen der Metalle und der photographischen Schicht zu tun haben könnte, welche durch die schon öfter erwähnte Sekundärstrahlung in Wirksamkeit tritt. Wäre das der Fall, so wären allerdings diejenigen Aufnahmen nicht verständlich, bei welchen das Bild trotz der Zwischenlage des Papiers zustande kam, wenn man nicht etwa annehmen wollte, daß die chemischen Agenzien durch das Papier hindurch aufeinander wirken. Um auch diese Frage weiter zu ventilieren, könnten noch Untersuchungen mit Papieren angestellt werden, bei denen die lichtempfindlichen Silbersalze durch andere lichtempfindliche Metallsalze ersetzt sind. Es wurde übrigens auch schon



eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung — von denen ich mir allerdings nicht gerade viel verspreche — angestellt, ohne daß jedoch positive Ergebnisse gewonnen wurden. Wollte man übrigens wirklich annehmen, daß bei dieser Gruppe von Erscheinungen chemische Wirkungen in Frage kämen, so wäre es doch schwer verständlich, daß die Tiefe der Kanäle von so wesentlichem Einfluß zu sein scheint.

Mit Sicherheit scheint nun aus den bisherigen Aufnahmen nur folgendes hervorzugehen:

I. Bei Bestrahlung mit einer über der lichtempfindlichen Schicht befindlichen Röntgenröhre erhält man wirklich gute Durchdringungsbilder, vorausgesetzt, daß überhaupt die Undurchlässigkeit für Röntgenstrahlen und die Dicke der Münzen bzw. Medaillen nicht zu groß und die Dickenunterschiede an den verschiedenen Stellen nicht zu klein sind, nur dann, wenn durch geeignete Ein- bzw. Unterlagen von Schwermetallen dafür gesorgt wird, daß von unten kommende Sekundärstrahlen geringer Absorbierbarkeit nicht die der photographischen Schicht anliegende Seite der abzubildenden Metallgegenstände treffen können. Diese Durchdringungsbilder lassen sich bei genügender Röhrenhärte — bis jetzt wurden die besten Aufnahmen mit einer Härte von ungefähr 6 B.W. erzielt — und bei geeigneter Metalleinlage zum großen Teil in wenig Minuten bzw. Bruchteilen einer Minute herstellen, und bei dieser Art von Abbildungen, wo also auf dem Negativ die Erhabenheiten hell und die Vertiefungen dunkel erscheinen, ist das wesentlich wirksame Moment in der Dickendifferenz der verschiedenen Münzstellen zu suchen, derart gedacht, daß die durch relativ dicke Stellen der Münze hindurchgehenden Strahlen durch die stärkere Absorption die photographische Platte entsprechend geringer beeinflussen als die dünnere Stellen durchdringenden Strahlen.

II. Die soeben erwähnten Sekundärstrahlen, welche beispielsweise von Holz, von Karton, Paraffin und auch von Glas ausgehen, führen bei Silbermünzen leicht zu der darin bestehenden Umkehrerscheinung, daß sich beim Negativ die Erhabenheiten der der photographischen Schicht anliegenden Metallseite dunkel und die entsprechenden Vertiefungen hell abbilden. Diese durch die von unten kommenden Sekundärstrahlen bedingte Wirkung arbeitet gegen die Wirkung der

die Durchdringungsbilder herbeiführenden Primärstrahlen an, und es erscheint dadurch verständlich, daß man von Silbermünzen relativ schwer gute Durchdringungsbilder erhält.

III. Diese Umkehrerscheinung wurde zunächst in geringerem Grade auch bei Kupfer-, Nickel- und vor allem auch bei Goldmünzen gefunden und es wurden darauf verschiedene reine mit Kanälen versehene Metalle geprüft, und zwar Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Palladium, Silber, Cadmium, Zinn, Antimon, Platin, Gold und Blei. Das dabei gewonnene Resultat läßt sich nun so aussprechen, daß die der Silber- und der Platingruppe angehörenden Elemente die Erscheinung am besten zeigen, daß dieselbe dagegen beim Aluminium gar nicht zu konstatieren war. Die, abgesehen von den Dickendifferenzen, durch die Metalle an sich hervorgerufenen Plattenschwärzungen waren am intensivsten bei den zur Silbergruppe gehörigen Metallen und es hatte den Anschein, daß auch die Differenzwirkung (also Umkehrerscheinung) bei diesen Metallen stärker ausgeprägt war als bei den Elementen der Platingruppe.

IV. Um möglichst gut die Umkehrerscheinung zu erhalten, tut man, wenn man nicht von vornherein mit reiner Sekundärstrahlung arbeiten will, gut daran, die Objekte mit möglichst dickem Blei zu bedecken, damit dieselben möglichst wenig von Primärstrahlen durchdrungen werden. Dieser Weg scheint auch am schnellsten zum Ziel zu führen.

V. Was die Beziehung der scharfen Ausprägung der Umkehrerscheinung zur Tiefe der Kanäle betrifft, so war die Erscheinung jedenfalls bei einigen Metallen, so beispielsweise beim Cadmium und beim Zinn, jedenfalls bis zu einer gewissen Grenze, um so ausgeprägter, je tiefer die Kanäle waren; es sind aber noch nicht genügend systematische Untersuchungen in dieser Richtung angestellt worden.<sup>1)</sup>

Was die mit Becquerelstrahlen erhaltenen Aufnahmen betrifft, so will ich mich hier möglichst kurz fassen. Es wurde eine ganze Reihe von Aufnahmen gemacht, und zwar zum Teil mit den früheren Präparaten, zum großen Teil aber mit einem 20 mg reinstes Radiumbromid enthaltenden Präparat,

1) Ebenso müßten noch eingehende systematische Untersuchungen über den Einfluß der Belichtungszeit und der Intensität der Primärstrahlung auf das Phänomen angestellt werden.

welches ich der Güte des Hrn. Hans Hauswaldt aus Magdeburg-Neustadt verdanke. Es bestätigte sich bei den Versuchen mit Münzen durchaus das früher angegebene Resultat, daß eine auch nur einigermaßen deutliche Abbildung der von der photographischen Schicht abgewandten Seite sehr schwer zu erhalten ist, ganz im Gegensatz zu den Aufnahmen mit Röntgenstrahlen, wo bei geeigneten Maßregeln relativ leicht eine gleichzeitig deutliche Abbildung beider Münzseiten zu erreichen ist. Von der in der früheren Arbeit ausgesprochenen Ansicht, daß vielleicht dieser Unterschied bei der Verwendung der verschiedenen Strahlengruppen wesentlich bedingt sei durch die verschieden große Durchdringungskraft der primären Röntgenstrahlen einer- und der  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Strahlen andererseits<sup>1)</sup>, bin ich allerdings inzwischen abgekommen, indem ich nun vielmehr der Ansicht zuneige, daß die schwieriger zu erhaltende Abbildung der von der photographischen Schicht abgewandten Münzseite bei Anwendung von Becquerelstrahlen jedenfalls im wesentlichen zu erklären ist durch die relativ starke und gleichzeitig relativ stark durchdringungsfähige in der ganzen Metallmasse entstehende Sekundärstrahlung.<sup>2)</sup>

1) Wenn nur die sonstigen Bedingungen annähernd gleich sind, so dürfte doch vielleicht die in der früheren Arbeit geäußerte Ansicht, daß bis zu einer gewissen Grenze die Wegedifferenzen von solchen Metallgegenständen durchdringenden Strahlen eine um so größere Kontrastwirkung auf der photographischen Platte hervorufen werden, je weniger durchdringungsfähig dieselben sind, ihre Richtigkeit durch die jetzigen Resultate nicht eingeüßt haben. Wie schon erwähnt, wurden die meisten meiner mit Röntgenstrahlen angestellten Versuche mit einer Röhrenhärte von ca. 6 B. W. gemacht; auch scheint es, daß man im allgemeinen nicht unter 5 B. W. herabgehen soll, weil sonst die Durchdringungskraft zu gering wird. Immerhin aber erscheint es mir nicht ausgeschlossen, daß, falls man nur die richtigen Belichtungszeiten trifft, mit einer etwa die Mitte zwischen 5 und 6 B. W. haltenden oder einer vielleicht noch etwas geringeren Röhrenhärte noch kontrastreichere Durchdringungsbilder zu gewinnen wären als bei 6 B. W. Die wenigen Versuche, welche ich mit geringerer Härte als ca. 6 B. W. anstellte, geben aber in dieser Richtung noch nicht genügende Anhaltspunkte.

2) Vgl. B. Walter, Fortschritte a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen 3. p. 74. — Diese Sekundärstrahlung scheint auch die Ursache davon zu sein, daß bei den vorher erwähnten zylindrischen Metallblöcken bei Verwendung von Becquerelstrahlen stets — d. h. bei Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber — dunkle Mitte und heller Rand gefunden wurde.

Bei dieser Voraussetzung würde bei Anwendung verschiedener Metallbleche, welche auf der von der photographischen Schicht abgewandten Seite mit Kanälen versehen sind, wenn die Dicke der Bleche und die Tiefe der Kanäle gleich groß sind, das Zustandekommen einer Abbildung wesentlich abhängig sein von der Intensität der in den verschiedenen Metallen erzeugten Sekundärstrahlung und von dem Verhältnis der Durchdringungsfähigkeit der primären zu derjenigen der sekundären Strahlen. Wenn ich daher bei Untersuchungen mit Blechen aus Blei, Kupfer, Zink und Eisen, deren Dicke fast genau dieselbe war und bei denen die Kanaltiefe genau gleich war, fand, daß beim Blei eine deutliche Abbildung des von der photographischen Schicht abgewandten Kanals relativ leicht zustande kam, so würde das unter der angegebenen Voraussetzung, da die Intensität der Sekundärstrahlung beim Blei besonders hoch ist, darauf hindeuten, daß das Verhältnis des Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung zu demjenigen der Sekundärstrahlung bei diesem Metall relativ groß ist. Jedoch müssen hierüber noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß ich bei Verwendung von Radiumstrahlen, trotzdem ich verschiedenste Plattenunterlagen und überhaupt verschiedenste Versuchsbedingungen wählte, bisher keine Aufnahme fand, die ich mit Sicherheit als ein Analogon zu der bei den Röntgenstrahlen gefundenen Umkehrerscheinung hätte bezeichnen können.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, 10. Dez. 1907.

(Eingegangen 23. Dezember 1907.)

**2. Molekular-kinetische Theorie  
der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande,  
sowie einiger verwandter Erscheinungen;  
von M. v. Smoluchowski.**

[Bearbeitet nach einer am 2. Dezember 1907 der Krakauer Akademie  
vorgelegten und demnächst in dem Bullet. Intern. Crac. erscheinenden  
Abhandlung.]

§ 1. Der Gegensatz zwischen der thermodynamischen und der kinetischen Methode beruht bekanntlich darauf, daß die erstere mit Begriffen (wie Dichte, Druck, Temperatur usw.) operiert, welche der makroskopischen Beobachtung entstammen und durch Annahme räumlicher und zeitlicher Homogenität idealisiert werden, während letztere dieselben durch statistische Begriffe ersetzt, welche die Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erfordern.

Man kann es wohl als erwiesen betrachten, daß die kinetische Theorie mit den aus der Erfahrung abgeleiteten Grundsätzen der Thermodynamik insofern übereinstimmt, als Zustände größter Wahrscheinlichkeit oder normale Vorgänge (d. i. Übergänge aus unwahrscheinlichen Anfangszuständen in wahrscheinlichere) in Betracht kommen, indem diese den thermodynamischen Gleichgewichtszuständen und den mit Entropiezuwachs verbundenen Vorgängen entsprechen.

Nun folgt aber aus dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit, daß neben Zuständen größter Wahrscheinlichkeit auch minder wahrscheinliche vorkommen müßten, welche somit den Regeln der Thermodynamik widersprechen würden, und dies wurde von verschiedenen Seiten als gewichtiger Einwand gegen die Kinetik vorgebracht.

Demgegenüber wurde auf die ungeheure Anzahl von Molekülen hingewiesen, welche in den kleinsten der Beobachtung zugänglichen Teilen der Materie enthalten sind, infolge deren die experimentell beobachtbaren Vorgänge im allgemeinen sehr nahe dem Gesetz der großen Zahlen entsprechen, also mit den

wahrscheinlichsten oder „thermodynamischen“ Vorgängen übereinstimmen müßten.<sup>1)</sup>

Aber nun entsteht die Frage, wie groß jene Abweichungen des *augenblicklichen, zufälligen* Zustandes von dem *wahrscheinlichsten* oder *durchschnittlichen* Zustand sind, und ob dieselben nicht doch in gewissen Fällen sich bemerkbar machen sollten, — eine Frage, deren Wichtigkeit daraus erhellt, daß derartige Fälle ein Experimentum crucis behufs Entscheidung der alten Streitfrage über die Berechtigung der Kinetik oder Thermodynamik ermöglichen könnten.

Einige Fälle dieser Art sollen im folgenden näher besprochen werden; die Folgerungen aus denselben scheinen mir, wie ich schon hier bemerken möchte, durchaus zugunsten der kinetischen Theorien zu sprechen.

§ 2. Das auffallendste derartige Beispiel bilden die Bewegungen, welche an kleinen in Flüssigkeiten oder Gasen suspendierten Körpern als Folge der Molekularbewegung auftreten. Der Thermodynamik zufolge sollte ein solcher Körper im Falle vollständigen Gleichgewichts in Ruhe verbleiben; ebenso behauptet auch die Kinetik, daß der wahrscheinlichste Wert einer Verschiebung in der beliebigen  $X$  Richtung Null ist; doch folgt hieraus nicht, daß der *absolute* Wert der Verschiebung Null bleibt. Im Gegenteil, die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Körpers muß durchschnittlich der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls gleich sein; zwar könnten diese Verschiebungen bei größeren Körpern wegen der Kleinheit der mittleren Weglänge nicht konstatiert werden, wohl aber sollten sie bei mikroskopisch kleinen Teilchen eine meßbare Größe erreichen.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> sind nun gewichtige Gründe dafür angegeben worden, daß diese theoretisch zu erwartenden Bewegungen mit der den Mikroskopikern wohlbekannten Brownschen Bewegung identisch sind, und es ist auch die Übereinstimmung ihrer Größenordnung mit den diesbezüglichen Messungen F. Exners erwiesen worden.

1) Vgl. insbesondere die Kontroverse zwischen E. Zermelo und L. Boltzmann, Wied. Ann. 57. p. 485, 773. 1896; 59. p. 793; 60. p. 392. 1907.

2) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21. p. 756. 1906.

Seither ist diese Ansicht durch anderweitige Experimentaluntersuchungen gestützt worden. So hat The Svedberg<sup>1)</sup> in seinen Messungen, welche unter ganz anderen Versuchsbedingungen und mittels anderer Methoden als die bisher üblichen angestellt waren, die theoretischen Folgerungen betreffs der Abhängigkeit der Bewegung von der Zähigkeit der Flüssigkeit und mit einer gewissen Annäherung auch die Größenordnung derselben bestätigt gefunden.

Weiters hat F. Ehrenhaft<sup>2)</sup> mittels ultramikroskopischer Messungen die Richtigkeit der l. c. bezüglich des Vorkommens und der Größenordnung analoger Phänomene in Gasen ausgesprochenen Vermutungen erwiesen. H. Molisch<sup>3)</sup> hat diese Bewegungen mittels eines gewöhnlichen Mikroskops beobachtet. Ultramikroskopische Beobachtungen derselben sind auch von R. Zsigmondy bereits im Jahre 1902 an Rauchteilchen angestellt worden, und sind dieselben in seiner Monographie „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (Jena 1905) p. 152 erwähnt, worauf mich der Verfasser freundlichst aufmerksam machte. Letztere Beobachtungen waren allerdings nur qualitativer Natur. Ich möchte jedoch noch auf eine in jenem Werke p. 108 enthaltene quantitative Angabe hinweisen.

Zsigmondy gibt an, daß kolloidale Goldteilchen von einem Durchmesser von  $6 \cdot 10^{-7}$  cm in  $\frac{1}{6} - \frac{1}{8}$  Sekunde einen Weg von über  $10 \mu$  zurücklegen. Der theoretischen Formel zufolge, welche für Teilchen von  $10^{-4}$  cm Durchmesser den mit Exners Messungen übereinstimmenden Wert  $1,8 \mu$  für den in einer Sekunde zurückgelegten Weg ergibt, sollte für den obigen Fall die Verschiebung  $8,8 \mu$  betragen. Dies kann wohl als eine überraschend gute Bestätigung der theoretisch zu erwartenden Zunahme der Bewegungen mit Abnahme der Teilchengröße gelten, welche Zsigmondy anfänglich bewogen hatte, jenes Phänomen als ein vom Brownschen verschiedenes anzusehen.

Es scheint somit in der Brownschen Molekularbewegung

1) The Svedberg, Zeitschr. f. Elektrochem. 12. p. 853, 909. 1906; vgl. insbesondere die zusammenfassende Darstellung in dessen Monographie: „Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen“, Upsala 1907.

2) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. 116. p. 1175. 1907.

3) H. Molisch, Zeitschr. f. Mikroskopie p. 97. 1907.



eine augenscheinliche (und bei geeigneten Bedingungen sogar mit freiem Auge sichtbare!)<sup>1)</sup> Bestätigung der kinetischen Theorie vorzuliegen, welche zugleich beweist, daß der übliche thermodynamische Begriff der molaren Bewegung, bzw. Ruhe, schon bei Anwendung auf mikroskopisch kleine Räume versagt. Damit hängt natürlich auch die theoretische Realisierbarkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art zusammen.<sup>2)</sup>

§ 3. Eine andere Frage dieser Art möge an dieser Stelle etwas ausführlicher untersucht werden, nämlich die Ungleichförmigkeiten der Dichte, welche der Kinetik zufolge in Gasen und Flüssigkeiten auftreten müssen. Einige diesbezügliche Erwägungen wurden in einer vor mehreren Jahren erschienenen Arbeit mitgeteilt.<sup>3)</sup>

Es war erwiesen worden, daß die Dichte eines Gases nicht durchaus gleichförmig sein kann, sondern daß die nach den Regeln des Zufalles erfolgende Gruppierung der Gasmoleküle stellenweise eine etwas größere, stellenweise geringere Dichte bedingt. Befinden sich gerade  $n$  Moleküle einem Raume, auf welchen bei gleichförmiger Verteilung  $\nu$  Moleküle entfallen sollten, so nennen wir das Verhältnis  $n/\nu - 1 = \delta$  die zufällige (oder lokale) Verdichtung. Die Wahrscheinlichkeit einer zwischen  $\delta$  und  $\delta + d\delta$  enthaltenen Verdichtung ist nun für den Fall eines idealen Gases durch die folgende Formel bestimmt:

$$(1) \quad W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta,$$

woraus der Mittelwert der positiven oder negativen Verdichtung folgt<sup>4)</sup>:

$$(2) \quad \bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu\pi}}.$$

Offenbar widersprechen diese spontanen Abweichungen vom Mittelwert der Dichte dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, wie auch daraus hervorgeht, daß sie die Herstellung

1) H. Molisch, Wiener Ber. 116. I. p. 467. 1907.

2) M. v. Smoluchowski, l. c. p. 778; The Svedberg, Zeitschr. phys. Chem. 59. p. 451. 1907.

3) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift p. 626. 1904.

4) An der erwähnten Stelle ist die Zahl 2 aus Versehen in den Nenner gesetzt worden.



eines Perpetuum mobile zweiter Art ermöglichen würden, falls wir imstande wären, Ventile von verschwindend kleiner Masse und von einem Querschnitte von der Ordnung  $[1 \mu]^2$  herzustellen.

Diese Ungleichförmigkeiten der Dichte können auch die Zustandsgleichung der Gase beeinflussen; insbesondere war gezeigt worden, daß infolge derselben auch die Van der Waalssche Gleichung gewisse Modifikationen erleiden muß.

§ 4. Doch wollen wir jetzt in diese Fragen nicht näher eingehen, sondern wollen die Wahrscheinlichkeit solcher Verdichtungen in einem beliebigen gasförmigen oder flüssigen Medium von einem allgemeineren Standpunkt aus erwägen, indem wir uns des bekannten  $e^{-hx}$  Theorems Boltzmanns in einer gewissen von Einstein angegebenen Form<sup>1)</sup> bedienen werden.

Stellen wir uns ein zylindrisches Gefäß vom Querschnitt  $q$  vor, welches an einem Ende verschlossen, am anderen Ende mit einem großen Gasbehälter verbunden ist, in welchem der Druck  $p_0$  und die Temperatur  $T_0$  herrscht. Eine gewisse Menge, nämlich  $q$  Gramm dieses Gases, soll in jenem Zylinder mittels eines beweglichen, für Wärme durchlässigen Kolbens abgeschlossen sein. Im Normalzustand, d. h. wenn Druck, Temperatur und die entsprechende Dichte beiderseits gleich sind, wird sich der Kolben somit in der Entfernung  $x = v_0$  vom Boden des Zylinders befinden ( $v_0$  = das dem Drucke  $p_0$  und der Temperatur  $T_0$  entsprechende spezifische Volum), und einer Entfernung aus dieser Normallage, z. B. einer Verkleinerung von  $x$ , wird der Druckzuwachs des eingeschlossenen Gases entgegenwirken. Wenn wir aber auf den Kolben eine äußere Kraft:  $F = q(p - p_0)$  einwirken lassen, welche einerseits den Druck  $p$  des eingeschlossenen, auf das spezifische Volum  $v$  komprimierten Gases, andererseits den konstanten Druck  $p_0$  des im Behälter befindlichen Gases aufhebt, so wird der Kolben in jeder beliebigen Lage im Gleichgewicht sein, wird also infolge der unregelmäßigen, zufälligen Molekularstöße jede Lage (innerhalb des Zylinders) mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 19. p. 373. 1906 Gleichung (I).

nehmen. Die Wahrscheinlichkeit eines spezifischen Volums  $v \dots v + dv$  ist somit:

$$(3) \quad W(v) dv = a dv,$$

wo  $a$  eine Konstante bedeutet.

Vergleichen wir hiermit den früheren Zustand des Systems, vor Einführung der Kraft  $F$ . Um die Kraft  $F$  zu vernichten, führen wir eine Zusatzkraft  $-F$  ein, welche das Potential

$$\Phi = -q \int_{v_0}^v (p - p_0) dv$$

besitzt. Hierdurch wird für diesen Fall nach dem erwähnten Boltzmann-Einsteinschen Satze:

$$(4) \quad W(v) dv = b e^{-h \Phi} dv.$$

Hier bedeutet  $h$  den Koeffizienten  $N/q R T$ , wo  $N$  die Anzahl Moleküle pro  $1 \text{ cm}^3$  des Gases ( $= 4 \cdot 10^{19}$ ),  $R$  die Gaskonstante (für Luft  $2,87 \cdot 10^6$ ) bezeichnet. Da nun  $Nq/q$  gleich der Gesamtzahl der Moleküle des abgeschlossenen Gases ist, welche wir mit  $\nu$  bezeichnen, so erhalten wir allgemein die Wahrscheinlichkeit, daß  $\nu$  Gasmoleküle einen dem spezifischen Volum  $v \dots v + dv$  entsprechenden Raum einnehmen, falls der Druck  $p_0$ , das normale spezifische Volum  $v_0$  beträgt:

$$(5) \quad W(v) dv = b e^{-\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv} dv.$$

Das Integral im Exponenten bedeutet offenbar die Kompressionsarbeit, also die zwischen den Koordinaten  $p_0$ ,  $v$  und der Isotherme  $T_0$  eingeschlossene Fläche des  $p v$  Diagramms.

§ 5. Insofern wir uns auf Betrachtung geringfügiger Abweichungen vom Normalzustande beschränken, können wir den Exponenten nach dem Taylorschen Satz entwickeln:

$$(6) \quad \left\{ \int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \frac{(v - v_0)^2}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^3}{2 \cdot 3} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 + \frac{(v - v_0)^4}{2 \cdot 3 \cdot 4} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_0 + \dots \right.$$

und erhalten die Näherungsformel für einen Kompressionsbetrag  $\delta \dots \delta + d\delta$ :

$$(7) \quad \begin{cases} W(\delta) d\delta = b e^{-\alpha \delta^2}, \\ \alpha = -\frac{\nu v_0^2}{2 R T_0} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = \frac{\nu}{2 R T_0} \frac{q_0 \beta}{\omega p \beta} = \frac{V}{2 \omega p \beta}, \end{cases}$$

wo  $\beta$  die Kompressibilität  $-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ ,  $V$  das durch die gegebene Gasmenge eingenommene Normalvolum,  $\omega$  das dem Drucke  $p$  entsprechende Molekularvolum bedeutet.

Durch Substitution des Gesetzes von Boyle-Charles folgt hieraus wieder die früher mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen abgeleitete Formel (1).

Die Konstante  $b$  bestimmt man zufolge der Bedingung:

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\delta) d\delta = 1$$

und für die mittlere Abweichung der Dichte vom Durchschnittswert erhält man

$$(9) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \pi}} = \sqrt{\frac{2 R T_0 q_0 \beta}{\nu \pi}} = \sqrt{\frac{2 \omega p \beta}{V \pi}}.$$

Die zufälligen Verdichtungen und Verdünnungen sind somit offenbar um so geringer, je größer die in Betracht gezogene Molekulanzahl ist, und je steiler die Neigung der Isotherme  $\partial p / \partial v$  ist. In den Punkten eines maximalen oder minimalen  $p$ , wo  $\partial p / \partial v = 0$  ist, überschreitet das Gas die Stabilitätsgrenze; das sind mithin die äußersten Grenzen möglicher Übersättigung oder Überhitzung.

§ 6. Wenden wir uns der Untersuchung größerer Abweichungen vom Normalzustande zu. Für gegebene Werte von  $v_0$ ,  $p_0$  (und die entsprechende Temperatur  $T_0$ ) folgen die wahrscheinlichsten und unwahrscheinlichsten Werte des spezifischen Volums aus der Bedingung, daß der Exponent in (5) ein Minimum oder Maximum sei; das heißt:

$$\frac{\partial}{\partial v} \int_{v_0}^v (p - p_0) dv = 0 \quad \text{oder} \quad p = p_0.$$

Innerhalb des Temperaturbereiches, wo die Zustandsgleichung für ein gegebenes  $p_0$  drei Werte des spezifischen Volums er-

gibt, entsprechen zwei davon,  $v_0$  und  $v'$ , Zuständen größter Wahrscheinlichkeit, der mittlere Wert  $v''$  einem Zustande minimaler Wahrscheinlichkeit.

Man kann sich die Dichteverteilung innerhalb der Volumenelemente eines solchen Gases mittels einer Wahrscheinlichkeitsfläche veranschaulichen, indem man (für eine gegebene Temperatur  $T_0$ ) zu jedem  $p_0, v$  das zugehörige  $W$  nach Formel (5) als dritte, zu jenen senkrechte, Koordinate aufträgt (Fig. 1).

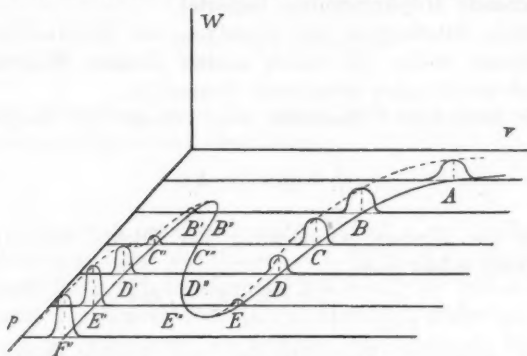


Fig. 1.

Die Punkte größter Erhebung und größter Depression bezeichnen die Lage der normalen Isotherme. Gehen wir z. B. von einem gasförmigen Zustande  $A$  aus. Bei steigendem Normaldruck  $p_0$  geht das Gas in den Zustand  $B$  über, wo eine, wenn auch anfänglich sehr geringe, Wahrscheinlichkeit eines flüssigen Aggregatzustandes  $B'$  besteht. Bei weiterem Wachsen von  $p_0$  wächst aber die dem Querschnitt  $B'$  proportionale Wahrscheinlichkeit eines flüssigen Zustandes, während die Wahrscheinlichkeit eines gasförmigen Zustandes abnimmt.

Um diese Größen zu vergleichen, bemerken wir, daß man wegen der Existenz eines sekundären Maximums im Punkte  $B'$  entwickeln kann:

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv + \frac{(v - v')^2}{2} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)' + \dots,$$

wo die gestrichenen Zeichen den Werten der normalen Iso-

therme in  $B'$  entsprechen. Mithin hat die Schnittkurve nicht nur in  $B$ , sondern auch in  $B'$  den Charakter einer Laplace'schen Kurve, und die Flächenräume ergeben sich zu:

$$W_{\text{gas}} = \int_B W dv = b \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho_0 \beta_0}{\nu \pi}},$$

$$W_{\text{liq}} = \int_{B'} W dv = b e^{\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv} \sqrt{\frac{2 R T_0 \varrho' \beta'}{\nu \pi}},$$

woraus mit Rücksicht auf (8) folgt:

$$(10) \quad b = \frac{\sqrt{\frac{\nu \pi}{2 R T_0}}}{\sqrt{\varrho_0 \beta_0} + \sqrt{\varrho' \beta'} e^{\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv}}$$

und die relative Wahrscheinlichkeit eines gasförmigen oder flüssigen Zustandes ist:

$$(11) \quad \frac{W_{\text{gas}}}{W_{\text{liq}}} = \sqrt{\frac{\varrho_0 \beta_0}{\varrho' \beta'}} e^{-\frac{\nu}{R T_0} \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv}$$

Genau genommen müßte also der Verflüssigungspunkt  $D D'$ , wo  $W_{\text{gas}}$  und  $W_{\text{liq}}$  gleich werden, von der Zahl  $\nu$ , also von der Substanzmenge abhängen. Da aber die Moleküllzahl  $\nu$  auch für die kleinste direkt wahrnehmbare Substanzmenge ungemein groß ist, so wird jener Quotient (11) einen ungemein großen Wert behalten, solange als das Integral einen merklichen negativen Wert hat, dagegen wird der flüssige Zustand außerordentlich wahrscheinlicher sein, wenn das Integral einen merklichen positiven Wert erhält und der Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand wird mit ungemein großer Annäherung durch die Bedingung:

$$(12) \quad \int_{v_0}^{v'} (p - p_0) dv = 0 \quad \text{oder} \quad \int_{v_0}^{v'} p dv = p_0 (v' - v_0)$$

bestimmt sein, in Übereinstimmung mit der bekannten Maxwellschen Regel.

Will man sich also das Verhalten einer Substanzmenge veranschaulichen, welche aus einer größeren Zahl Moleküle besteht, so muß man sich die Erhebungen  $ABCD$ ,  $D'E'F'$  unvergleichlich höher und schmaler denken als es die Fig. 1 zeigt, dagegen müßten die Erhebungen der metastabilen Teile  $DE$ ,  $B'C'D'$  kaum merklich sein. So z. B. ist es  $10^{40}$  mal wahrscheinlicher, daß  $[0,2 \mu]^3$  Wasserdampf sich bei einer Temperatur  $100,01^\circ$  und einem Drucke 760 mm im gasförmigen als im flüssigen Zustand befindet.

Das Wahrscheinlichkeitsdiagramm beleuchtet somit die Verdampfungsvorgänge und insbesondere die Maxwellsche Regel von einer neuen Seite, wobei jedoch auch der schwache Punkt sämtlicher Beweise jener Regel deutlich hervortritt: daß nämlich der Teil  $E'D''C''B''$  der Isotherme benutzt wird, obwohl ausdrücklich bewiesen wurde, daß derselbe Zustände geringster Wahrscheinlichkeit vorstellt.

Es erscheint auch die Tendenz zu Übersättigungserscheinungen im Punkte  $D$  und zu Siedeverzügen im Punkte  $D'$  verständlich, da eine Änderung des Aggregatzustandes einen Übergang durch das Gebiet der unwahrscheinlichsten Zustände erfordert. Dabei muß jedoch bemerkt werden, daß diese Übersättigungsphänomene den Rahmen der hier dargelegten Theorie überschreiten, da in diesen Rechnungen ihre eigentliche Ursache, die Erschwerung der Tropfenbildung im übersättigten Dampf und der Bläschenbildung in der überhitzten Flüssigkeit durch spezielle Kapillaritätserscheinungen nicht in Betracht gezogen ist.<sup>1)</sup>

§ 7. Gehen wir zur Untersuchung der Verhältnisse in der Nähe des kritischen Punktes über. Ein für die kritische Temperatur entworfenes Diagramm nach Art der Fig. 1 würde

1) Eine diesbezügliche vervollständigte Theorie müßte zu dem Schlusse führen, daß bei sehr geringen Substanzmengen auch die Gestalt derselben in Betracht kommt; bei unseren ungenügenden Kenntnissen betreffs des Wesens der Kapillarkräfte scheint jedoch eine solche Vervollständigung der Theorie nicht angemessen zu sein, um so mehr als der Einfluß dieser Verbesserungen im allgemeinen recht unbedeutend sein dürfte, mit alleiniger Ausnahme der Übersättigungserscheinungen, wo die an der Grenze zweier so verschiedener Medien wie Dampf und Flüssigkeit auftretenden Oberflächenkräfte eine größere Rolle spielen müssen.

zeigen, daß dort die Tendenz zur Ausbildung von lokalen Verdichtungen und Verdünnungen außerordentlich zunehmen muß. Für den kritischen Punkt selbst haben wir in der Entwicklung (6) einzusetzen:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

und erhalten aus (5):

$$(13) \quad \begin{cases} W(\delta) d\delta = b e^{-\gamma \delta^4}, \\ \gamma = -\frac{\nu}{R T_\kappa} \frac{v_\kappa^4}{4!} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_\kappa. \end{cases}$$

Die mittlere Abweichung von der normalen Dichte wird:

$$(14) \quad \bar{\delta} = \frac{1}{\sqrt[4]{\gamma}} \frac{\Gamma(1/4)}{\Gamma(1/4)} = \frac{0,489}{\sqrt[4]{\gamma}}.$$

Wenn wir z. B. die van der Waalssche Gleichung annehmen, so ergibt sich:

$$\left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_\kappa = -\frac{a}{81 b^5} = -\frac{27}{8} \frac{R T_\kappa}{v_\kappa^4},$$

somit:

$$\gamma = \frac{9 \nu}{64}$$

und die mittlere Abweichung der Dichte:

$$(15) \quad \bar{\delta} = \frac{1,13}{\sqrt[4]{\nu}}.$$

Wir bemerken, daß diese Größe von der Natur des Gases ganz unabhängig ist und nur von der Molekühlzahl  $\nu$  abhängt. Zur besseren Orientierung in diesen Verhältnissen betrachten wir folgende Beispiele. Die Anzahl der in einem Würfel von der Kantenlänge einer Lichtwellenlänge  $[0,6 \mu]^3$  enthaltenen Gasmoleküle ist unter normalen Verhältnissen  $9 \cdot 10^{11}$ , und die mittlere Abweichung von der normalen Dichte wird nach (2)  $\bar{\delta} = 2,7 \cdot 10^{-4}$ . Dasselbe Volum würde im kritischen Punkt des Äthyläthers  $5,4 \cdot 10^8$  Äthermoleküle enthalten, und gemäß (15) haben wir in diesem Falle  $\bar{\delta} = 7,2 \cdot 10^{-3}$ .<sup>2)</sup> Es werden

1) J. H. B. A. Jeans, Phil. Mag. 8. p. 692. 1904.

2) Zum Vergleich geben wir noch die entsprechenden Werte für Äther unter normalem Druck und Temperatur 20°:  $\bar{\delta} = 8,7 \cdot 10^{-5}$  und für Quecksilber:  $\bar{\delta} = 0,5 \cdot 10^{-5}$  an.

also solche Volumteile im Mittel mehr als einprozentige Dichteunterschiede aufweisen.

§ 8. Eine solche „Körnigkeit“ der Struktur müßte sich aber durch das Auftreten der für trübe Medien charakteristischen optischen Erscheinungen — der Opaleszenz und des sogenannten Tyndallschen Phänomens — bemerkbar machen. Den Untersuchungen Lord Rayleighs zufolge muß nämlich ein Medium, welches kleine Teilchen suspendiert enthält, einen einfallenden Lichtstrahl nach Maßgabe eines scheinbaren Absorptionskoeffizienten  $h$  schwächen:

$$(16) \quad h = \frac{32}{3} \pi^3 N T^2 \frac{\epsilon^2}{\lambda^4}$$

und gleichzeitig eine entsprechende Energiemenge als diffuses Licht nach allen Richtungen ausstrahlen, während der Brechungsindex des Mediums eine Vergrößerung im Verhältnis von  $(1 + NT\epsilon)$  erfährt. Dabei bedeutet  $N$  die Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit,  $T$  deren Volum,  $\epsilon$  den Bruchteil, um welchen der Brechungsindex der suspendierten Substanz größer ist als jener des Mediums.<sup>1)</sup>

Der normale Brechungsindex wird somit durch die teils positiven, teils negativen Dichteunterschiede und die zu denselben proportionalen  $\epsilon$  nicht beeinflusst (wenigstens bei diesem Grade der Annäherung). Dagegen muß der Koeffizient  $h$ , welcher für die Absorptions- und Opaleszenzphänomene maßgebend ist, und welcher vom Quadrate jener Größen abhängt, bei Annäherung an den kritischen Punkt eine enorme Vergrößerung erfahren. So würden wir für das oben angeführte Beispiel [unter Annahme:  $T = \lambda^3$ ;  $n = 1/T$ ;  $\epsilon = 0,1 \delta$ ] einen Wert  $h = 2,7$  erhalten, d. h. daß die Intensität des einfallenden Lichtes schon durch Passierung einer 0,26 cm dicken Schicht von im kritischen Zustande befindlichen Ätherdampfes auf die Hälfte vermindert würde. Demgegenüber sei bemerkt, daß eine analoge Berechnung für Luft im Normalzustand  $h = 3 \cdot 10^{-8}$  ergibt, daß also selbst die ganze Dicke der Erdatmosphäre nur eine Verminderung der Intensität um 2 Proz.

1) Vgl. insbesondere Phil. Mag. 41. p. 167. 1871; 47. p. 375. 1899; Lord Rayleigh, Papers 4. p. 400.



hervorbringen würde, und nicht viel größere Zahlen erhält man für Ätherdampf unter Atmosphärendruck.

Diese Berechnung ist zwar in quantitativer Hinsicht sehr mangelhaft, da Rayleighs Formeln Teilchen voraussetzen, welche im Innern homogen sind und Dimensionen besitzen, die klein sind im Vergleich zur Lichtwellenlänge  $\lambda$ , aber sie ist gewiß zur Ableitung qualitativer Schlußfolgerungen vollständig geeignet.<sup>1)</sup>

§ 9. Bekanntlich tritt tatsächlich bei Gasen im kritischen Zustande eine deutliche Opaleszenz auf. Diese Erscheinung ist zuerst wohl von Altschul und Wesendonck konstatiert, und in letzterer Zeit von M. Travers und F. Usher sowie von S. Young genauer untersucht worden.<sup>2)</sup> Es hat sich gezeigt, daß die Opaleszenz ein sehr charakteristisches und empfindliches Merkmal des kritischen Punktes bildet, indem sie nur innerhalb von Zehntelgraden und innerhalb gewisser Volumgrenzen um jenen Punkt herum auftritt; und zwar erscheint sie vor dem Verschwinden des Meniskus unter entsprechenden Bedingungen sowohl in der Flüssigkeit wie im Gase, nach Verschwinden desselben in der gemeinsamen Phase. Auch die öfters bemerkten bräunlichen Nebelwölkchen dürften sich im Zusammenhang damit wohl als Farben trüber Medien im durchgehenden Licht deuten lassen.

Was nun die Erklärung dieses Phänomens anbelangt, so

1) Nach Lord Rayleigh ist die Luft ein trübes Medium, dessen Teilchen  $T$  die Luftmoleküle selbst sind, und daraus erklärt sich die blaue Farbe des Himmels und die Lichtabsorption in der Erdatmosphäre. Rayleighs Berechnung ergibt für  $h$  (unter Annahme  $N = 4 \cdot 10^{19}$ ) den Wert  $7 \cdot 10^{-8}$ . Obige Rechnung würde also beweisen, daß auch die lokalen Dichteunterschiede dabei in merklicher Weise mitpielen. Eine genaue Berechnung dieses Einflusses würde aber weitgehende Änderungen in Rayleighs Entwicklungen erfordern, da deren Grundvoraussetzungen, daß die Anordnung der Teilchen eine zufällige sei, und daß die in einem gewissen Volum enthaltene Anzahl derselben diesem Volum proportional sei, dem obigen zufolge miteinander in teilweisem Widerspruch stehen. Damit hängt auch die genaue Berechnung der in §§ 14, 15 zu besprechenden Erscheinungen zusammen.

2) M. Altschul, Zeitschr. f. physik. Chem. 11. p. 578. 1893; K. v. Wesendonck, Naturw. Rundschau 9. p. 210. 1894; 22. p. 145. 1907; M. Travers u. F. Usher, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 365. 1906; S. Young, Proc. Roy. Soc. 78. p. 262. 1906.

ist bisher eine solche nur von Donnan<sup>1)</sup> versucht worden. Seiner Hypothese zufolge sollte die Oberflächenspannung im kritischen Punkte zwar für ebene Flächen verschwinden, aber für kleine Krümmungsradien noch einen endlichen Wert behalten, so daß kleine Tröpfchen auch oberhalb jener Temperatur eine stabile Existenz führen könnten. Diese Hypothese scheint mir in mehrfacher Beziehung unklar zu sein. Vor allem handelt es sich nicht um zwei verschiedene Substanzen, sondern um eine Substanz, deren zwei Phasen schon bei der kritischen Temperatur identisch werden. Was ist das also für eine Flüssigkeit, von deren Existenz oberhalb der kritischen Temperatur die Rede ist? Und warum tritt die Opaleszenz auch unterhalb jener Temperatur auf? Auch scheint den üblichen Ansichten über das Wesen der Kapillarkräfte eher eine Abnahme der Oberflächenspannung mit Verkleinerung des Krümmungsradius zu entsprechen als umgekehrt.

Übrigens werden wir in eine ausführliche Diskussion dieser Fragen nicht eingehen, da Donnans Hypothese angesichts der einfachen molekular-kinetischen Erklärung jener Phänomene vollkommen überflüssig erscheint. Wir sind wohl berechtigt, diese Opaleszenz geradezu als einen augenscheinlichen Beweis für die Richtigkeit der Überlegungen des § 3—7 aufzufassen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die derart konsequent durchgeführte kinetische Theorie sich in gewissem Sinne der Theorie der liquidogenen und gasogenen Moleküle von Traube<sup>2)</sup> nähert, da man mit solchen Namen die Teile  $B' C' D' E'$  und  $B C D E$ , oder allgemein die verdichteten und verdünnten Partien bezeichnen könnte. Es sei jedoch bemerkt, 1. daß dies weder eigentliche Moleküle noch Tröpfchen sind, sondern diffuse Häufungen, von unbestimmter Größe, da zu jedem Werte  $\nu$  ein entsprechendes  $\delta$  gehört, 2. daß ihr Zustand im Falle des thermischen Gleichgewichts durch die Werte des Druckes ( $p_0$ ) und der Temperatur ( $T_0$ ) eindeutig bestimmt ist, daß also die klassische Theorie der kritischen Erscheinungen bestehen bleibt, wenigstens insoweit Verzögerungs-

1) F. Donnan, Chem. News 20. p. 139. 1904; Rep. Brit. Ass. 1904. p. 504.

2) J. Traube, Ann. d. Phys. 8. p. 267. 1902; Zeitschr. phys. Chem. 58. p. 475. 1907.

erscheinungen ausgeschlossen werden. Diesbezüglich wird allerdings oft übersehen, daß die zur Herstellung vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts erforderliche Zeit wegen der Bedingungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad c_p = \infty,$$

im kritischen Punkte ausnehmend groß ist.

Unsere Ausführungen geben kein Mittel, um die Existenzdauer individueller Häufungen zu schätzen. Bei idealen Gasen wird die zu einem gewissen Volumteile gehörige Größe  $\delta$  sehr rasch zwischen positiven und negativen Werten schwanken, aber es ist nicht ausgeschlossen, daß die Existenzdauer solcher Agglomerate im kritischen Zustand größer ist. Dieselben würden sich bei Temperaturniedrigung in die Nebeltröpfchen verwandeln, aus deren Vereinigung die flüssige Phase entsteht<sup>1)</sup>.

§ 10. Ganz analoge Opaleszenzerscheinungen wie die soeben besprochenen sind auch als charakteristisches Merkmal einer anderen Art kritischen Zustandes bekannt, nämlich des sogenannten „kritischen Lösungspunktes“ oder „kritischen Trennungspunktes“ teilweise lösbarer Flüssigkeiten. Solche Flüssigkeitspaare bilden in Mischungen bei gewissen Temperaturen zwei mit der Dampfphase koexistierende Flüssigkeitsschichten verschiedener Konzentration  $x, x'$ ; der Konzentrationsunterschied  $x - x'$  nimmt meistens mit steigender Temperatur ab, bis zu einer bestimmten Temperatur  $T_n$ , der kritischen Lösungstemperatur, wo die Zusammensetzung beider Schichten identisch wird ( $= x_n$ ), infolgedessen die Oberflächenspannung der Grenzfläche verschwindet<sup>2)</sup> und beide Schichten in eine homogene Flüssigkeit zerfließen. Bei höheren Temperaturen besteht dann nur eine einzige flüssige Phase für beliebige Konzentration.

Wenn nun eine der kritischen Konzentration  $x_n$  nahe Lösung von einer die kritischen übersteigenden Anfangstemperatur abgekühlt wird, so tritt in ihr bei Annäherung an  $T_n$  eine bläuliche Opaleszenz auf, welche schließlich in eine weiß-

1) Vgl. G. Teichner, Ann. d. Phys. 13. p. 595. 1904.

2) Siehe die experimentellen Messungen Antonows, Journ. chim. phys. 5. p. 363. 1907.

liche Trübung übergeht, worauf die Spaltung in zwei Schichten erfolgt. Für andere Konzentrationen treten diese Opaleszenz- und Trübungserscheinungen bei Annäherung an die betreffende Trennungstemperatur auf, aber werden um so undeutlicher, je mehr sich die Konzentration von  $x_*$  unterscheidet, was auch quantitativ durch die von Friedländer für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen gemessenen Absorptionskoeffizienten illustriert wird<sup>1)</sup>.

Derselbe Forscher hat auch die völlige zeitliche Unveränderlichkeit dieses Phänomens bewiesen; dieser Umstand erschwert nach seiner wie auch Rothmunds<sup>2)</sup> Ansicht die Erklärung der Erscheinung durch suspendierte Tröpfchen, da gemäß Lord Kelvins Regel die größeren Tröpfchen auf Kosten der kleineren wachsen müßten, also das Phänomen sich im Laufe der Zeit ändern müßte.

§ 11. Ein Erklärungsversuch ist von Konowalow<sup>3)</sup> gegeben worden, demzufolge das eigentliche Agens kleine in der Flüssigkeit suspendierte Staubeilchen wären, welche Attraktionszentra für eine der beiden Flüssigkeiten bilden und sich infolgedessen mit einer Flüssigkeitsschicht von verschiedener Konzentration überziehen würden. Diese Schicht sollte um so dicker sein, je geringer die zu einer Konzentrationsänderung erforderliche Arbeit ist, und da diese Arbeit im kritischen Trennungspunkt verschwindend klein ist, wie Konowalow aus den Dampfdruck-Kurven folgert, so müßten solche Erscheinungen in jenem Punkte am deutlichsten hervortreten.

Demgegenüber ist einzuwenden, daß eine derartige Attraktionswirkung von Staubeilchen eine unbewiesene, ad hoc ersonnene Hypothese bildet, da ja die bekannte quasi-katalytische Wirkung des Staubes auf übersättigten Dampf etwas hiervon ganz Verschiedenes ist. Auch sprechen gegen eine solche Theorie, welche die Opaleszenz als eine zufällige durch Staub verursachte Erscheinung ansieht, die Regelmäßigkeit derselben, sowie auch die Versuche von Friedländer, welche die völlige Wirkungslosigkeit eines Potentialgefälles dargetan

1) I. Friedländer, Zeitschr. phys. Chem. 38. p. 395. 1901.

2) V. Rothmund, Zeitschr. phys. Chem. 26. p. 433. 1898.

3) D. Konowalow, Ann. d. Phys. 10. p. 360. 1903.

haben, das z. B. eine kolloidale Kolophoniumlösung sofort zum Koagulieren brachte.

§ 12. Vor allem ist jedoch gegen Konowalows Hypothese, wie auch gegen Donnans Theorie (§ 9), welche auch hier angewendet werden könnte, einzuwenden, daß diese Hypothesen überflüssig sind. Die ganze Erscheinung erklärt sich ganz einfach, in analoger Weise wie die Phänomene der § 7—9, nämlich als Folge spontaner Konzentrationsunterschiede, welche ebenso aus den kinetischen Grundannahmen gefolgert werden müssen, wie die dort behandelten Dichteunterschiede. Ohne in eine quantitative Berechnung einzugehen, bemerken wir nur, daß man für diesen Fall Diagramme von Konzentrationswahrscheinlichkeiten analog der Fig. 1 entwerfen könnte, und daß die Ausnahmestellung des kritischen Trennungspunktes durch die Bedingungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = 0$$

begründet ist, aus welchen für diesen Punkt, analog zu § 7, eine extreme Zunahme der lokalen Konzentrationsunterschiede und als Folge der optischen Inhomogenität eine enorme Steigerung des Opaleszenzvermögens folgt. Die Bildung der weißlichen Trübung kennzeichnet dagegen den Moment, wo sich wirkliche Flüssigkeitströpfchen mit einem der Lichtwellenlänge gleichen Durchmesser zu bilden beginnen, wo also eine endliche Kapillaritätskonstante und eine zweite Flüssigkeitsphase auftritt.

§ 13. Ähnliche Abweichungen von der normalen Konzentration wie die soeben besprochenen müssen, wenn auch in schwächerem Grade, in einer jeden Lösung auftreten. Im Falle verdünnter Lösungen kann man eine ganz analoge Überlegung anwenden wie in § 4, indem man voraussetzt, daß der Kolben halbdurchlässig ist, daher einen durch die van't Hoff'schen Gesetze bestimmten osmotischen Druck  $p$  erfährt. Man erhält so wieder dieselbe Formel (2):

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{v\pi}},$$

wobei aber jetzt  $\delta$  die Abweichung von der normalen Konzentration,  $v$  die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes bedeutet.

Bei gegebener Stoffmenge wird also  $\delta$  desto größer sein, je größer das Molekulargewicht ist, muß also bei kolloidalen Lösungen abnorm hohe Werte erreichen. Um die Opaleszenzfähigkeit zu bestimmen, berechnen wir den Koeffizienten  $h$  nach (16), unter Rücksicht darauf, daß eine Konzentrationsänderung im Verhältnis  $1:1 + \delta$  eine Änderung des Brechungsindex um  $dn = (\partial n / \partial c) \cdot c \delta$  hervorruft. Es folgt daraus:

$$(17) \quad h = 1,8 \cdot 10^{-5} \frac{\mu c}{\rho} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2,$$

wo  $\mu$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz,  $\rho$  die Dichte der Lösung,  $c$  den Prozentgehalt derselben bedeutet. Für wässrige Lösungen kann man  $\rho = 1$ , und für  $\left( \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial c} \right)$  Werte von der Größenordnung 0,2 (für Natriumchlorid, Mastix) annehmen, woraus in der Tat für Lösungen mit einem Molekulargewicht von  $10^4$  schon eine merkliche Opaleszenz folgen würde.

Bekanntlich tritt eine solche auch tatsächlich in kolloidalen Lösungen auf, und man könnte jene Konzentrationsunterschiede auch in diesem Falle für die Ursache der Erscheinung ansehen. Es scheint mir jedoch, daß dieselbe in kolloidalen Lösungen und Emulsionen in gleichem oder wahrscheinlich sogar höherem Grade der Wirkung der Moleküle des gelösten Stoffes oder der suspendierten Tröpfchen zuzuschreiben ist; die Formel (16), welche sich hierauf direkt anwenden läßt, ergibt nämlich einen Wert derselben Größenordnung wie (17). Aus diesem Grunde erscheint mir auch Konowalows Ansicht, welcher zufolge die Opaleszenz kolloidaler Lösungen und die Erscheinungen der §§ 10—12 ganz analoge Phänomene wären, nicht ganz zutreffend. Soweit jedoch eine Analogie besteht, hängt sie tatsächlich, sowohl in unserer als in Konowalows Theorie, mittelbar damit zusammen, daß die zur Herstellung von Konzentrationsunterschieden erforderliche Arbeit in diesen beiden Fällen ausnehmend klein ist.

§ 14. Hier mögen noch einige Bemerkungen betreffs einer Frage Platz finden, welche sich angesichts der Ergebnisse der §§ 3—12 aufdrängt. Sollten sich nämlich derartige Dichte- und Konzentrationsunterschiede nicht bei direkten Messungen der optischen Weglänge bemerkbar machen?

Da es sich hier nur um ungefähre Schätzungen handelt, und da uns die innere optische Struktur eines Moleküls ohnehin unbekannt ist, ersetzen wir alle Moleküle durch Zylinder, deren Achsen die Richtung des Lichtstrahles besitzen, und deren Durchmesser und Höhe dem Molekulardurchmesser  $\sigma$  gleich sind.

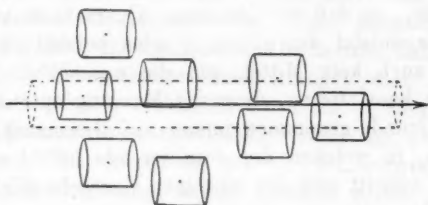


Fig. 2.

Dann ist klar, daß der Lichtstrahl alle jene Moleküle passiert, deren Mittelpunkte sich in einer geringeren Entfernung als  $\sigma/2$  befinden, indem er in jedem derselben einen gleichen Weg zurücklegt. Bei gleichförmiger Verteilung wäre deren Anzahl

$$(18) \quad \nu = \frac{\pi \sigma^2 l N}{4},$$

wo  $N$  die auf  $1 \text{ cm}^3$  entfallende Anzahl,  $l$  die Länge des Lichtstrahles bedeutet. Infolge der zufälligen Dichteunterschiede wird diese Zahl im Verhältnis  $1 + \delta$  vergrößert oder vermindert; und da die brechende Kraft des Gases derselben proportional ist, wird dadurch eine mittlere Phasendifferenz  $\alpha = (2\pi/\lambda)(n-1)l\delta$  verursacht. Für ein ideales Gas haben wir somit gemäß (2)<sup>1)</sup>:

$$(19) \quad \alpha = (n-1) \frac{4\sqrt{2}}{\lambda \sigma} \sqrt{l}.$$

Für Luft mit  $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  würde also  $\alpha = 0,15\sqrt{l}$  resultieren, d. h. daß schon die Passierung einer 100 cm dicken Luftschicht eine mittlere Phasendifferenz von  $\pi/2$  hervorbringen würde. Da nun diese Phasendifferenz in vollkommen zufälliger Weise positive oder negative Vorzeichen erhält, so

1) Dies hängt in einfacher Weise mit der mittleren Weglänge der Gasmoleküle zusammen.



könnte man schließen, daß zwei auf verschiedenen Wegen durch derartige Luftschichten geführte Strahlen ihre Interferenzfähigkeit einbüßen müßten. Eine solche Folgerung scheint mir jedoch unzulässig zu sein; einerseits kann man nie einen einzelnen Lichtstrahl isolieren, und die mittlere Phasendifferenz für ein Strahlenbündel vermindert sich proportional mit dessen Durchmesser, so daß sie für einen Querschnitt von  $[0,2\mu]^2$  nur ein Tausendstel des obigen Wertes beträgt; andererseits haben wir auch kein Mittel, um die *augenblickliche* Phasendifferenz zu konstatieren, denn die Messung optischer Effekte scheint im Grunde genommen immer auf Resonanzphänomenen zu beruhen, in welchen der resultierende Effekt einer Reihe von Wellen auftritt und die einzelnen Unregelmäßigkeiten verwischt werden.

Dieselben Einwände richten sich auch gegen die Ableitung szintillationsartiger Phänomene, zu welcher obige Rechnungen verleiten könnten. Allerdings wären die Aussichten einer praktischen Verwirklichung in den Fällen §§ 7, 12, 13 bedeutend besser, aber es wäre wohl gewagt, hierüber etwas Bestimmtes voraussagen zu wollen.

§ 15. Schließlich möchte ich noch auf einige theoretisch interessante Konsequenzen der Phänomene der §§ 3—13 hinweisen, welche in Medien, die eine Drehung der Polarisations-ebene aufweisen, eintreten sollten. Stellen wir uns ein linear polarisiertes Strahlenbündel vor, welches nach Durchgang durch eine solche Substanz durch den Analysator aufgefangen wird.

Streng genommen geht ein jeder Strahl durch eine Schicht von etwas verschiedener Dichte, und infolgedessen ist auch die Schwingungsrichtung eines jeden Strahles etwas verschieden. Der Analysator wird zwar nach der mittleren Richtung derselben eingestellt, aber die in jene Richtung entfallende Resultante muß geringer sein als die ursprüngliche Schwingung, wofür andererseits unregelmäßige Komponenten in einer hierzu senkrechten Richtung übrig bleiben werden. Daraus müßte also eine teilweise Depolarisation, d. i. eine teilweise Umwandlung in natürliches Licht, resultieren.

Eine auf Grund von (2), (15) und (18) ausgeführte Schätzung zeigt zwar, daß dieser Effekt im allgemeinen sehr gering sein

muß und daß er nur in Ausnahmefällen [im Falle außerordentlich starker Drehung, oder in einem der Fälle eines abnorm großen  $\delta$ ] eventuell bemerkbar sein könnte. Aber vom Standpunkt der Theorie ist es interessant, daß derartige Messungen ein Mittel an die Hand geben würden, um den Molekulardurchmesser  $\sigma$  auf Grund von (18) zu berechnen, was eine von den üblichen vollkommen verschiedene Methode vorstellt.

§ 16. In den vorhergehenden Abschnitten haben wir auf Grund molekular-kinetischer Betrachtungen eine Reihe von Folgerungen betreffs der Begriffe der molaren Bewegung, der Dichte und Konzentration entwickelt, welche mit den üblichen thermodynamischen Anschauungen in Widerspruch stehen, aber durch die Erfahrung, soweit dieselbe bisher reicht, bestätigt werden. In analoger Weise könnte man fast jeden auf materielle Körper bezüglichen Begriff analysieren und mit dessen Hilfe theoretische Mechanismen konstruieren, deren Wirkung dem Carnotschen Prinzip entgegen wäre.<sup>1)</sup> Da wir uns jedoch auf Besprechung experimentell kontrollierbarer Fälle beschränken wollen, erwähnen wir hier nur noch ein Beispiel dieser Art, nämlich die Gestalt der Flüssigkeitsoberflächen.

Bakker<sup>2)</sup> hat sehr überzeugende Gründe dafür angeführt, daß es überhaupt keine scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf gibt, sondern daß eine Übergangsschicht existiert, in welcher ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Überdies muß jedoch bemerkt werden, daß die Niveauflächen nicht vollkommen eben sein können, sondern daß sie infolge der zufälligen Unregelmäßigkeiten der Molekularbewegung und insbesondere infolge der lokalen Unregelmäßigkeiten der Dichte und der damit zusammenhängenden Oberflächenspannung fortwährend wechselnde Verbiegungen erfahren müssen. Diese lokalen Ausbauchungen und Vertiefungen werden desto größer, je geringer die Oberflächenspannung ist; daher müssen sie um so deutlicher werden, je mehr sich der Zustand dem kritischen

1) G. Lippmann (Rapports du Congrès intern. de Physique, Paris 1900. I. p. 546) schließt aus derartigen Beispielen auf die Unrichtigkeit der Kinetik, während wir dieselben als Beweise der begrenzten Anwendbarkeit der Thermodynamik ansehen.

2) Vgl. z. B. G. Bakker, Ann. d. Phys. 15. p. 543. 1904.

Punkte (oder dem kritischen Trennungspunkte, insofern es sich um Grenzflächen zweier Flüssigkeiten handelt) nähert, da in diesem die Oberflächenspannung vollständig verschwindet, und die Dichteunterschiede ihren maximalen Wert erreichen.

Diese zunehmende Rauigkeit der Oberfläche müßte sich optisch durch eine diffuse Reflexion des auffallenden Lichtes, das ist durch Weißfärbung der Oberfläche kenntlich machen. Allerdings gilt dies nur, insofern die Dicke der Bakkerschen Übergangsschicht, welche bei Annäherung an den kritischen Zustand zunimmt, kleiner bleibt als die Lichtwellenlängen, da bei größerer Dicke derselben überhaupt keine Reflexion stattfinden würde.<sup>1)</sup> Auf diese wenigen Bemerkungen wollen wir uns einstweilen beschränken, da eine nähere theoretische Untersuchung dieses letzten Beispiels in Anbetracht der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse betreffs des Mechanismus der Kapillarkräfte nur problematischen Wert hätte.

Lemberg, Dezember 1907.

1) Vgl. Lord Rayleigh, Proc. L. Math. Soc. 11. p. 51. 1880; Papers I. p. 461.

(Eingegangen 20. Dezember 1907.)

**3. Messung der Geschwindigkeit des Schalles in Flüssigkeiten und des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen des Äthers mit Hilfe Kundtscher Staubfiguren;  
von Karl Dörsing.**

(Auszug aus der Bonner Dissertation des Verfassers.)

(Hierzu Taf. II.)

**§ 1. Einleitung, Methode.**

Für die Messung der Schallgeschwindigkeit bieten sich zwei wesentlich verschiedene Methoden.

Die erste, *direkte*, mißt Weg und Zeit. Sie läßt sich nur auf Wasser und Luft anwenden.

Die zweite, *indirekte*, mißt Schwingungszahl und Wellenlänge. Sie ist auf alle Arten elastischer Körper anwendbar.

Auf tropfbare Flüssigkeiten sind beide Methoden wiederholt angewandt worden, doch hat bisher nur die eine direkte Messung Colladons (1826) (meistens zitiert: Colladon und Sturm 1827) ein einwandfreies Resultat ergeben.

**Übersicht über die bisherigen Bestimmungen.**

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1. A. Monro 1780            | Wasser, <i>direkt</i> , kleiner, 800 Fuß langer See bei Edinburgh. $v$ in Wasser = $v$ in Luft.  |
| 2. H. Beudant ca. 1820      | Meerwasser, <i>direkt</i> , Meer vor Marseille. $v = 1500$ m/sec. Rohe Messung mit zufällig gutem Resultat.                            |
| 3. J. D. Colladon 1826      | Wasser, <i>direkt</i> , Genfer See, Experimentierweite ca. 13,5 km. $v = 1435$ m/sec bei $8,1^{\circ}$ C.                              |
| 4. Cagniard de la Tour 1831 | Tonhöhe verschiedener Flüssigkeiten in einer sehr primitiven Pfeife „pipette siffleur“. $v$ nicht ausgerechnet.                        |
| 5. Cagniard de la Tour 1833 | Tonhöhe des Wassers in einer 1 m langen, oben offenen, longitudinal geriebenen Röhre „tube éprouvette“. $n = 790$ einf. Schw. pro sec. |

6. G. Wertheim 1848 *Zwölf verschiedene Flüssigkeiten in Orgelpfeifen.  $v$  für die unbegrenzte Masse falsch korrigiert.*
7. L. Matthiessen 1868/70 *Vorschlag einer Methode zur Bestimmung von  $v$  aus Kapillarwellen mit einigen experimentellen Beispielen.*
8. Fr. André 1870 *Wasser, direkt, Fortpflanzung einer hydraulischen Kompression in einem 80 cm weiten (600 m langen) Kanal.  $v = 897,80$  m/sec.*
9. O. E. Meyer 1874 *Wasser, direkt, Fortpflanzung einer eben solchen Kompression in einem 7 mm weiten (3000 m langen) Bleirohr.  $v = 1000$  m/sec.*
10. Kundt u. Lehmann 1874 *Wasser, indirekt, Wellenlänge in sechs verschiedenen Glasröhren aus Kundtschen Staubfiguren.*
11. V. Dvořák 1874 *Wasser, indirekt, Wellenlänge in fünf verschiedenen Glasröhren aus Kundtschen Staubfiguren.*
12. T. Martini 1886 *Verschiedene Flüssigkeiten in einer Pfeife durch Messung ihrer Tonhöhe mit Hilfe von „Ausflußtönen“.*
13. Threlfall u. Adair 1889 *Meerwasser, direkt, Fortpflanzung von Explosionswellen.  $v$ , bedeutend größer als die Schallgeschwindigkeit, wächst mit der Stärke der explodierenden Ladung von 1732 bis 2013 m/sec, bei 9 bis 64 Unzen Schießbaumwolle.*
14. W. Schmidt 1905 *Adiabatische Kompressibilität verschiedener Flüssigkeiten aus der Schallgeschwindigkeit in einem Rohr durch Messung der Tonhöhe des Rohres und des aus Rohr und Flüssigkeit zusammengesetzten schwingenden Systems.<sup>1)</sup>*

1) Literaturverweise der Übersicht: 1. A. Monro, Vergleichung des Baues und der Physiologie der Fische usw. p. 60. Aus dem Englischen. 4°. Leipzig 1787. 2. Nicht veröffentlicht, nach persönlichen Mitteilungen Beudants zitiert von Colladon (Nr. 3). 3. Pogg. Ann. 12. p. 184. 1828. 4. Pogg. Ann. 26. p. 352. 1832. 5. Ann. chim. phys. 56. p. 252. 1834. 6. Pogg. Ann. 77. p. 427. 1849. 7. Pogg. Ann. 134. p. 107. 1868; 141. p. 375. 1870. 8. Compt. rend. 70. p. 568. 1870. 9. Pogg. Ann. Jubelbd. p. 1. 1874. 10. Pogg. Ann. 153. p. 1. 1874. 11. Pogg. Ann. 154. p. 156. 1875. 12. Atti R. Ist. Ven. (6) 4. Append. p. 1. 1886. 13. Proc. Roy. Soc. 45. p. 450. 1889; 46. p. 496. 1890. 14. Wien. Ber. [2a] 114. p. 945—991. 1905. Näheres über den Inhalt der Arbeiten und ausführliche Zusammenstellung der gesamten Literatur

Die indirekte Methode leidet an dem Nachteil, daß sie Schwingungen zylindrischer Säulen verwendet, aus denen sich erst theoretisch die Schallgeschwindigkeit in der unbegrenzten dreidimensionalen Masse erhalten läßt. Für Flüssigkeiten sind zwei brauchbare Theorien vorhanden (Korteweg 1878<sup>1)</sup>, Lamb 1898<sup>2)</sup>), von denen eine im Verlauf dieser Arbeit geprüft wird.

Von den drei verschiedenen Anwendungsarten der indirekten Methode hat die Interferenzmethode für Flüssigkeiten bisher noch kein Resultat geliefert. Die Verwendung tönender Säulen leidet außer dem Umstand, daß an den offenen Enden der verwendeten Pfeifen die longitudinalen Schwingungen in bisher rechnerisch noch nicht genau kontrollierbarer Weise gestört werden, bei Flüssigkeiten an dem weiteren Mangel, daß diese sich nur sehr schwer zum Selbsttönen bringen lassen. Sie ist trotzdem fünfmal auf Flüssigkeiten angewandt worden, davon allerdings zweimal in stark veränderter und komplizierter Form (Übers. Nr. 4, 5, 6, 12, 14). Die elegante und bei Gasen so fruchtbare Methode der Kundtschen Staubfiguren litt in Flüssigkeiten bisher selbst in den Händen von Kundt an großen unaufgeklärten Schwierigkeiten und hat deshalb erst zweimal bei einigen wenigen Versuchen in Wasser Resultate geliefert (Übers. Nr. 10 und 11).

Nachdem in vorliegender Arbeit erst vergeblich versucht worden war, durch mikroskopische Beobachtung der Exkursionen kleiner suspendierter Teilchen die Bäuche einer in stehende Longitudinalschwingungen versetzten Wassersäule nachzuweisen, gelang es nach einjährigem Experimentieren, eine wichtige Vorbedingung für das Erscheinen der Staubfiguren festzustellen, deren Erfüllung dann eine lange Reihe interessanter und exakt meßbarer Staubfiguren in Wasser sowohl, als auch in anderen Flüssigkeiten zutage gefördert hat.

über Schallgeschwindigkeit, Schwingungen, Schallintensität usw. in Flüssigkeiten von 1878 bis 1906, sowie der wichtigsten Literatur über Kundtsche Staubfiguren in der Dissertation (Über die Geschwindigkeit des Schalles in Flüssigkeiten, 85 pp. Bonn, Carl Georgi, 1907). Eine Anzahl Exemplare ist dort in Kommissionsverlag niedergelegt.

1) D. J. Korteweg, Wied. Ann. 5. p. 525—542. 1878.

2) H. Lamb, Mem. Manchester Soc. (3) 42. Nr. 9. p. 1—16. 1898.

Diese Bedingung leitet sich aus folgender, weiter unten zahlenmäßig bestätigten Tatsache ab.

*Wird eine in einer Röhre befindliche Wassersäule in stehende Longitudinalschwingungen versetzt, so rufen diese auch in der umgebenden Rohrwand schwache Longitudinalschwingungen hervor.* Wenn diese die Schwingungen der Flüssigkeit nicht stören sollen, muß ihre Periode dieselbe, oder ein gerades Vielfaches derjenigen der Flüssigkeit sein. Zur Erzielung Kundtscher Staubfiguren in der Flüssigkeit ist es also erforderlich, die Schallquelle auf möglichst gute Resonanz mit dem verwendeten Rohr abzustimmen; denn es ist ganz natürlich, daß bei durchaus verschiedenen Schwingungszahlen von Rohr und Flüssigkeit an der Stelle, wo beide sich berühren, von den Schwingungen der letzteren keine Staubfiguren mehr erzeugt werden können.

Von dem Vorhandensein dieser longitudinalen Schwingungen der Glaswand und der Größe, zu der sie in einigen seltenen und besonders günstigen Fällen anwachsen konnten, gibt die unten folgende Tabelle ein Beispiel. In ihr enthält jede Zeile die Längen nebeneinander liegender Staubfiguren. Die fettgedruckte Zahl gehört der Figur an, die am nächsten in der Mitte des bei  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  seiner Länge eingeklemmten Glasrohres lag, also dort, wo die Schwingungen der Rohrwand ihre größte Amplitude hatten.

137	112	<b>180</b>	110	150
140	110	<b>177</b>	122	—
138	100	<b>185</b>	124	—
135	127	<b>154</b>	115	135?
135	127	<b>151</b>	120	145
133	120	<b>154</b>	125	142



Fig. 1.

Wie man aus den augenfälligen, stets an derselben Stelle auftretenden Unregelmäßigkeiten erkennt, werden die zu beiden Seiten der Mitte des Rohres liegenden Knoten der schwingenden Flüssigkeit von den dort am stärksten auftretenden Schwingungen der Rohrwand nach den Seiten hinausgeschoben, und



zwar um so mehr, je näher sie der Mitte liegen; denn in diesem Maße sind die daneben liegenden Figuren verkürzt (vgl. auch Fig. 1).

Solche Zahlen sind natürlich zur Messung von Wellenlängen durchaus nicht zu gebrauchen, und sind auch von mir nie dazu gebraucht worden. Sie gehörten eben zu den seltensten Ausnahmen. Sonst waren die erhaltenen Staubfiguren bis auf solch kleine Differenzen, wie sie schon Kundt bei seinen Messungen in Luft gefunden hatte, gleich lang, was sowohl die Photographien derselben (Taf. II) und die gute Übereinstimmung der in § 4 angeführten Mittelwerte der einzelnen Messungen einer Versuchsreihe als auch die folgende ausführliche Anführung der ursprünglichen Aufzeichnung einer willkürlich herausgegriffenen Versuchsreihe zeigen werden:

Vers. Nr.	Alkohol Rohr 6. (Bei allen Versuchen tritt die Oktave des Grund- tones auf.) Ablesungen in cm																$\lambda/4$ (cm)
150	0	5,7	12,1	18,3	24,6	30,9	37,1	43,2	49,6	55,4	62	68,1	74,3	80,5	87		6,22
151	0	6	12,1	18,5	24,3	31	37,3	43,1	49,7	55,4	62,1	68,2	74,6	80,6	87,1	93,3	6,22
152	0	6,3	12,5	18,6	25,1	30,4	37,7	43,7	50,1	56,3	62,5	68,6	74,7				6,24
153	0	7,6	12,9	19,6	25,3	32	37,9	44,3	50,3	56,8	62,9	69,1	75	81,5			6,23
154	0	6	12,7	18,5	25,1	31,2	37,5	43,5	49,8	56	62,2	68,2	74,6				6,21
155	0	5,9	12,7	18,4	25	30,9	37,3	43,2	49,7	55,8	62	68,2	74,5				6,21

## § 2. Versuchsanordnung.

Als *Schallquelle* diente ein von einer rotierenden Reibvorrichtung kontinuierlich erregter Glasstab. Eine solche Vorrichtung ist in diesen Annalen<sup>1)</sup> von W. Altberg ausführlich beschrieben. Der Stab war mit einem Knoten in der Mitte zwischen zwei Holzkeilen fest eingeklemmt. Sein Hinterende würde von oben gegen das von einem  $\frac{1}{2}$  pferdigen Gleichstrommotor getriebene und durch auftropfenden wässerigen Alkohol stets feuchtgehaltene Reibzeug mit einer Kraft von 30 kg durch Vermittelung zweier quer über den Stab gespannter Hanfschnüre angepreßt. Die Schnüre machten die Schwingungen des Stabes mit und absorbierten daher trotz der großen pressenden Kräfte nur einen kleinen Teil der Schallintensität. Der Ton des

1) W. Altberg, Ann. d. Phys. 11. p. 409. 1903.

Stabes war anhaltend und von einer ganz unerträglichen Intensität. Seine Schwingungszahl wurde durch Staubfiguren in Luft bestimmt.

Auf einem besonderen Tisch befand sich *das mit Flüssigkeit gefüllte Rohr*. Es war doppelt so lang, wie der tönende Stab, bei  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  seiner Länge in filzgepolsterten Klammern eingeklemmt und mit diesen an zwei schweren Bunsenschen Stativen, direkt über dem dreibeinigen Fuße derselben festgeschraubt. An dem der Schallquelle zugelegenen Ende war es durch eine Membran geschlossen, am Hinterende trug es einen doppelt durchbohrten Kork. In die eine Durchbohrung war ein dünnes Thermometer *a* (Fig. 2) eingeführt, das an dem

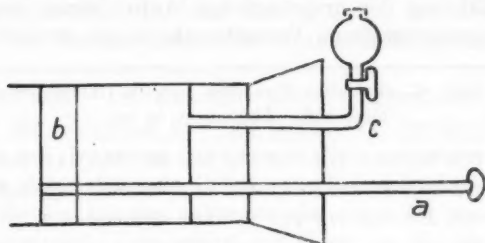


Fig. 2.

eingeführten Ende, an dem sich auch die Quecksilbermenge befand, eine das Rohr fast ausfüllende, mit drei Kerben am Rande versehene Korkscheibe *b* trug. In der anderen Durchbohrung stak ein dünnes Glasröhrchen *c*, das sich zu einer kleinen Kugel erweiterte. Die Kugel konnte gegen die Röhre durch einen kleinen Hahn, nach außen durch eine Gummikappe abgeschlossen werden. Bei allem war auf möglichst geringes Gewicht geachtet. Beim Füllen wurde das Rohr an der einen Seite mit der Membran geschlossen, bis zum anderen Rande vollgegossen und hierauf der Pfropfen aufgesetzt. Die Kugel nahm die überschüssige Flüssigkeit auf und vermittelte beim Verschieben der Korkscheibe den Flüssigkeitsaustausch. Bei dieser Einrichtung konnte die gefüllte Röhre, da sie nicht durch Schläuche mit einem größeren Gefäß in Verbindung stand, beliebig herumgetragen werden, was beim Messen und Photographieren der Staubfiguren und beim Neu-

verteilen des Staubes von großem Vorteil war. Während des Versuches stand sie so, daß ihre Membran das zu einer Platte aufgestauchte Vorderende des tönenden Stabes gerade berührte (Fig. 3). Durch winzige Verschiebung der beiden Stativ wurde

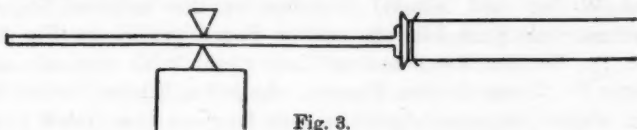


Fig. 3.

die Berührung so reguliert, daß die Membran einen reinen Ton gab. Meistens erreichte ich dies schon, wenn ich mehr am Vorder- oder Hinterende des Rohres die Hand fest auf den Tisch legte, oder mich vor dem Tisch mehr nach der einen oder anderen Seite hinstellte.

### § 3. Staubfiguren.

Als Pulver zur Erzeugung der Staubfiguren erwies sich nach längerem Probieren der verschiedensten Staubarten feingemahlener Bimssteinsand als am besten geeignet. Er wurde vor jeder Versuchsreihe durch Erhitzen in einer Porzellanschale getrocknet, weil er sonst, wie alle Staubarten, in die Flüssigkeit gebracht, zu Klumpen oder Flocken zusammenballte, und durch Schräghalten des Rohres zu einer feinen ca. 1 mm breiten Linie längs der Glaswand verteilt. Während der Versuche fiel dann, wenn der Staubfaden etwas zur Seite gedreht war, an den Bäuchen der Sand herunter, an den Knoten blieb er liegen und es entstanden die girlandenartigen Figuren der angefügten Photographien. Sobald die Figuren sich zu bilden



Fig. 4.

begannen, wurde die Hand an den Schalter des die Reibvorrichtung treibenden Motors gelegt, und dieser in dem Augenblick, wo die Ecken der Figuren am schärfsten waren,

herumgezogen, wodurch die Schallquelle sofort verstummte und weitere Bewegungen des Sandes aufhörten.

Zuweilen traten noch weitere Zeichnungen zu den einfachen Bögen hinzu. So war bei Kochsalzlösungen häufiger, bei Wasser und Alkohol bisweilen zu den unteren Bögen symmetrisch ganz fein ein zweiter Bogen gezeichnet (Fig. 4, Nr. 1). Bei den Versuchen in Wasser erhielt ich zweimal die unter Nr. 2 gezeichneten Figuren. An jedem Knoten beschrieb ein kleines Bimssteinkügelchen ganz langsam eine kreisförmig verschlungene Bahn und erzeugte dadurch einen verwischten Fleck von nicht ganz 1 cm Durchmesser. Bei den Versuchen in Benzin und Salzsäure gelang es mir einigemal, durch vorzeitiges Abstellen der Schallquelle die Figuren Nr. 3 zu erhalten. Auch erhielt ich einmal bei Kochsalzlösung den bei Gasen schon häufiger beobachteten Fall, daß ein Wellenzug größere Amplitude hatte, als der entgegengesetzte, wodurch mehr hakenförmige Bogen entstanden.

Sehr häufig prägten sich auch harmonische Obertöne der schwingenden Flüssigkeit in den Staubfiguren aus. Dies zeigen

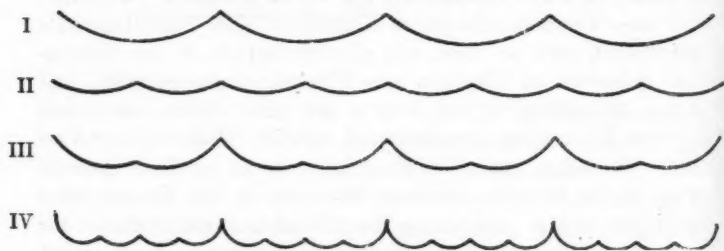


Fig. 5. (Schema der Photographien auf Taf. II.)

I: Grundton, II und III: erster harm. Oberton (bei III ist der Grundton stärker markiert), IV: dritter harm. Oberton (Grundton stärker markiert).

die in § 4 besonders in den Tabellen II. B häufigen, in Klammern beigefügten Zahlen, ebenso auch die Photographien und die nach letzteren schematisch gezeichnete Fig. 5. Außerordentlich häufig und scharf trat die Oktave des Grundtones (Nr. II u. III), zuweilen ebenso scharf auch der zweite (nicht photographiert) und einigemal weniger scharf der dritte harmonische Oberton (Nr. IV) auf. Der Grundton war dabei nicht selten in den

Staubfiguren deutlicher ausgeprägt (Nr. III u. IV). Zuweilen zeigten die Staubfiguren nur in einem Teile des Rohres das Vorhandensein des Obertones, während in dem anderen Teile der Grundton zutage trat.

Die bei den Staubfiguren in Gasen stets auftretenden Rippungen habe ich nur in einigen wenigen Fällen deutlich erhalten, und zwar stets zum Nachteil der Schärfe der Knotenstellen. Dagegen erschienen in Alkohol und Äther oft Figuren mit schöngezeichneten Kurven (Taf. II, Nr. III und Fig. 6), besonders dann, wenn die Menge des Bimssteinpulvers etwas reichlicher bemessen war. Die Kurven biegen sich von der Mitte des Schwingungsbauches nach beiden Seiten auseinander (Fig. 6) und zeigen das Bestreben, sich an den Knotenstellen zu vereinigen. Sie fallen meist zusammen, sobald die Flüssigkeit zu schwingen aufhört; nur in wenigen Fällen waren sie auch in der ruhenden Flüssigkeit noch sichtbar.

Am schnellsten erschienen die Figuren in Alkohol und Äther, am schärfsten gerieten sie in Ammoniak. Diese drei sind auch die einzigen Flüssigkeiten, in denen es mir nach vielen Versuchen gelungen ist, in einem absichtlich nicht auf Resonanz eingeklemmten Glasrohre meßbare Figuren zu erzeugen. In Ammoniak gelang mir dies einmal, in Alkohol und Äther mehrmals, in anderen Flüssigkeiten dagegen nie. Am schwersten zu erhalten waren die Staubfiguren in Wasser und Kochsalzlösung. Ich möchte deshalb den Vorschlag machen, bei einer etwaigen Wiederholung der Versuche nicht, wie bisher, mit Wasser, sondern am besten mit Alkohol zu beginnen. Wasser erzeugte auch die kräftigsten Resonanzschwingungen der Rohrwand, was man aus den drei ersten Zahlenreihen der Tabelle p. 230, die in Wasser gemessen wurden, entnehmen kann. Wovon die Amplitude dieser Resonanzschwingungen abhängt, vermag ich nicht zu sagen, da ich nur in Wasser und Salzsäure durch sie veranlaßte Längenunterschiede der Staub-

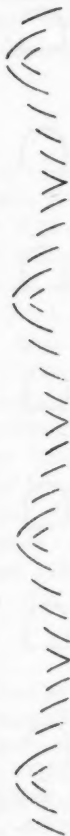
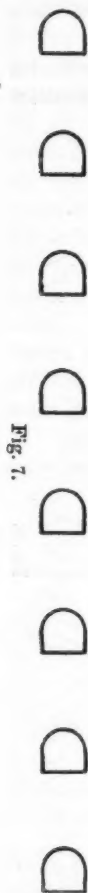


Fig. 6.

figuren und zudem in nur einigen sehr wenigen Fällen beobachtet habe.



Der Umstand, daß die Versuche in Ammoniak so gut gelangen, zeigt, daß es zur Erzielung der Staubfiguren nicht erforderlich ist, die Flüssigkeit von absorbierten Gasen zu befreien, wie dies Kundt<sup>1)</sup> angibt. Auch kleine Luftbläschen stören die Schwingungen nicht. Sie wandern bei Beginn des Versuches recht energisch zu den Knotenstellen hin und vereinigen sich dort zu größeren Bläschen. Bisweilen waren über die ganze obere Längslinie des Rohres solche Luftbläschen in gleichen Abständen verteilt und ließen vor dem Erscheinen der Staubfiguren schon ungefähr vermuten, wie groß die erwarteten Wellenlängen sein würden. Würde in solchen Fällen das Rohr am Hinterende etwas höher eingeklemmt, so machten die Luftbläschen, sobald sie bei ihrer Wanderung nach der höheren Stelle in die Gegend eines Schwingungsbauches kamen, die tollsten Sprünge durch den ganzen Durchmesser der Röhre, in der Nähe eines Knotens dagegen glitten sie ruhig an der obersten Längslinie des Rohres entlang.

Die zur Bestimmung der Schwingungszahlen in Luft gebildeten Staubfiguren von *Semen lycopodii* hatten infolge der gewaltigen Schallintensität sehr häufig, bei hohen Schwingungszahlen (7914) immer, das Aussehen von Fig. 7. Sie sind ähnlich den von Kundt als weniger gut meßbar bezeichneten Häufchenfiguren, nur nach der reflektierenden Wand hin glatt abgeschnitten und daher sehr exakt zu messen. Häufchenfiguren erhielt ich auch in einigen Fällen nach länger ausgedehnten Versuchen in Wasser und Alkohol. Sie waren jedoch fast stets so unscharf, daß sie eine brauchbare Messung nicht zuließen.

1) A. Kundt, Übersicht Nr. 10. Bei den im folgenden mitgeteilten Messungen ist trotzdem luftfreies Wasser verwandt, weil absorbierte Gase die Schallgeschwindigkeit vergrößern (vgl. p. 250).

Die Messung der einzelnen Staubfiguren war, trotzdem ihre Längen meist 10–15 cm betrugen, mit nur wenigen Ausnahmen (bei Kochsalzlösung und Salzsäure) bis auf Millimeter genau bequem auszuführen. Häufig ließen sich auch noch die Zehntelmillimeter bestimmen.

Der Mittelwert der gemessenen Längen eines Versuches wurde nach der von Kundt mit Hilfe kleinster Quadrate abgeleiteten Ausgleichungsformel<sup>1)</sup> berechnet. Aus diesen Mittelwerten wird am Schluß einer jeden Tabelle nochmal das arithmetische Mittel gezogen.

#### § 4. Versuchstabellen.

*Vorbemerkung.* Bei den Messungen der Schallgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten wurde stets dasselbe Glasrohr (Nr. IV, Länge 110 cm, innerer Durchmesser 2,71 cm, Wandstärke 0,32 cm) und derselbe tönende massive Glasstab (Nr. IV, Länge 55 cm, Dicke 1,05 cm, Schwingungszahl 4600 pro Sek.) benutzt. Bei den verschiedenen Röhren (Nr. 1–7) der darauffolgenden Versuche in Alkohol und Äther wurde die Rohrlänge von 110 cm beibehalten. Der tönende Stab war ganz derselbe. Er blieb stets an derselben Stelle eingeklemmt, so daß seine Schwingungszahl sich nicht ändern konnte. Sie wurde von Zeit zu Zeit neu bestimmt, wobei sich Abweichungen ergaben, die unter der Grenze der Beobachtungsfehler blieben. Bei den Vorversuchen wurden noch drei Röhren und Stäbe (Nr. I–III) von anderen Längenmaßen benutzt, wobei es zweimal gelang, durch einen 32 cm langen Stab in einem 128 cm langen Rohr Staubfiguren hervorzurufen. (Versuch Nr. 10 u. 11.)

#### I. Tabelle der Schwingungszahlen.

*Bemerkung.* Die Bestimmungen sind mittels Kundtscher Staubfiguren an Tagen geringer Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Das zur Erzeugung der Staubfiguren benutzte Glasrohr hatte bei den ersten fünf Messungsreihen einen Innendurchmesser von 5 cm und eine Wandstärke von 0,2 cm, bei den beiden letzten Reihen einen Innendurchmesser von 3,2 cm und eine Wandstärke von 0,5 cm (Rohr 7 der folgenden Tab. II, B).

1) A. Kundt, Pogg. Ann. 135. p. 359. 1868.



Die Schallgeschwindigkeit der Luft von der Temperatur  $t$  wurde gesetzt

$$v = 332,5 \sqrt{1 + 0,004 t}.$$

Eine Korrektion dieses Wertes mit Hilfe der Helmholtz-Kirchhoffschen Formel wegen des Einflusses der Rohrwand, wobei für die Konstante  $\gamma$  der von Kayser<sup>1)</sup> experimentell gefundene Wert 0,0235 gewählt wurde, ergab für die verschiedenen Schwingungszahlen und Rohrdimensionen Korrektionsfaktoren zwischen 0,999939 und 0,999970 und Werte der Schallgeschwindigkeit der Luft von 0° zwischen 332,48 und 332,49. Diese Korrektion wurde deshalb nicht angebracht.

#### Abkürzungen:

- $L$  Länge der Glasstäbe (cm).  
 $t$  Temperatur  
 $\lambda$  Wellenlänge (mm) } der schwingenden Luftsäule.  
 $A$  Anzahl der gemessenen Staubfiguren.  
 $n$  Zahl der Schwingungen in einer Sekunde.

Glasstab Nr.	$L$	Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$n$	
I	32	1—6	17°	21,71	190	7914	
II	55	12—17	15°	36,62	148	4674	
III	"	21—26	15,5°	37,32	135	4591	
IV	"	36—41	13,6°	37,13	153	4592	
"	"	67—72	15,8°	37,28	152	4598	
"	"	129—134	23°	37,61	134	4607	} 4600
"	"	219—224	19°	37,41	156	4610	

#### II. Tabellen der Wellenlängen.

##### Abkürzungen.

- $d$  Wandstärke  
 $2r$  Innendurchmesser } der Glasröhren.  
 $L$  Länge  
 $n$  Schwingungszahl der Schallquelle.  
 $t$  Temperatur  
 $\lambda$  Wellenlänge (mm) } der schwingenden Flüssigkeitssäulen.  
 $A$  Anzahl der gemessenen Staubfiguren.  
 $v$  Schallgeschwindigkeit im Rohr (m/sec).

Die unter  $\lambda/2$  in Klammern beigefügten Zahlen sind die ursprünglichen, durch Obertöne veranlaßten, Längen von Staubfiguren (vgl. p. 234). Aus ihnen folgt durch Multiplikation mit 2 oder 3 der Wert  $\lambda/2$ .

1) H. Kayser, Wied. Ann. 2. p. 218. 1877.

**A. Verschiedene Flüssigkeiten in demselben Glasrohre.**

Wellenrohr. Rohr Nr. IV:  $2r = 2,71$  cm,  $d = 0,32$  cm,  $L = 110$  cm.

Schallquelle. Stab Nr. IV:  $n = 4600$ .

**Luftfreies destilliertes Wasser.**

Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$ (mm)	$A$	$v \left( \frac{\text{m}}{\text{sec}} \right)$
42	13°	135,0 (45,0)	4	1242,0
43	"	135,0 (45,0)	5	1242,0
44	"	135,6 (45,2)	10	1247,5
Mittelwerte	13°	135,3	19	1244,8
114	19°	136,2 (68,1)	6	1253,0
115	"	136,8 (68,4)	7	1258,6
116	"	136,2 (68,1)	7	1253,0
117	"	136,8 (68,4)	10	1258,6
118	"	137,2 (68,6)	10	1262,2
119	"	137,0 (68,5)	6	1260,4
Mittelwerte	19°	136,7	46	1257,6
112	32°	139,4	6	1282,5
113	30°	140,0 (70,0)	12	1288,0
Mittelwerte	31°	139,8	18	1286,2

**Alkohol, 95 Proz.**

Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
45	12,0°	122,6 (61,3)	6	1127,9
46	12,4	122,4 (61,2)	8	1126,7
47	12,4	123,8 (61,9)	12	1139,0
48	12,8	122,8 (61,4)	11	1129,8
Mittelwerte	12,5°	122,9	37	1130,7
106	21°	120,2	5	1105,8
107	21	120,0	5	1104,0
108	21	119,6	5	1100,3
109	20	120,7	5	1110,4
110	20	121,4	4	1116,9
111	20	121,2	4	1115,0
Mittelwerte	20,5°	120,6	28	1109,5

## Kochsalzlösungen

$$(n\% = (100-n) \text{ g H}_2\text{O} + n \text{ g NaCl}).$$

10 Proz.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
91	15°	136,4	5	1254,9
92	„	133,0	5	1223,6
93	„	138,0	5	1269,6
94	„	136,4	5	1254,9
Mittelw.	15°	136,0	20	1251,2

15 Proz.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
99	15°	139,5	6	1283,4
100	„	136,2	6	1253,0
101	„	137,2	6	1262,2
102	„	143,9	6	1323,9
Mittelw.	15°	139,2	24	1280,6

20 Proz.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
95	15°	149,3	6	1373,6
96	„	149,0	6	1370,8
97	„	150,0	6	1380,0
98	„	148,0	5	1361,6
Mittelw.	15°	149,1	23	1371,7

## Ammoniak

(konzentriert).

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
85	16°	152,2	6	1400,2
86	„	152,8	4	1405,8
87	„	153,0	5	1407,6
88	„	152,9	5	1406,7
89	„	152,9	5	1406,7
90	„	152,8	4	1405,8
Mittelw.	16°	152,8	29	1405,8

## Rauchende Salzsäure

(konzentriert).

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
103	15°	137,0	7	1260,4
104	„	136,2	6	1253,0
105	„	137,7	6	1266,8
126	16°	137,9	5	1268,7
127	„	135,7	6	1248,4
128	„	136,2	6	1253,0
Mittelw.	15,5°	136,7	36	1257,6

## Äther.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
49	15°	105,0	8	966,0
50	„	105,6	6	971,5
51	„	106,8	6	982,6
52	„	105,7	7	972,4
53	„	106,3	7	978,0
54	„	105,5	5	970,6
Mittelw.	15°	105,8	39	973,4

## Chloroform (Pharm. Germ. IV).

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
79	15°	96,1	7	884,1
80	„	97,1	5	893,3
81	„	96,8	7	890,6
82	„	96,6	7	888,7
83	„	95,3	7	876,8
84	„	95,0	7	874,0
Mittelw.	15°	96,1	40	884,1

## Terpentinöl.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
61	15°	128,5	5	1182,2
62	„	128,5	5	1182,2
63	„	128,7	5	1184,0
64	„	128,0	5	1177,6
65	„	129,1	5	1187,7
66	„	130,0	5	1196,0
Mittelw.	15°	128,8	30	1185,0

## Schwefelkohlenstoff.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
73	15°	110,6	5	1017,5
74	„	111,7	6	1027,6
75	„	111,6	6	1026,7
76	„	112,0	6	1030,4
77	„	111,1	6	1022,1
78	„	112,0	6	1030,4
Mittelw.	15°	111,5	35	1025,8

## Benzin.

Versuch Nr.	<i>t</i>	$\frac{\lambda}{2}$	<i>A</i>	<i>v</i>
55	17°	118,0	7	1085,6
56	„	117,9	7	1084,7
57	„	117,4	7	1080,0
58	„	118,5	5	1090,2
59	„	117,8	5	1083,8
60	„	117,7	6	1082,8
Mittelw.	17°	117,9	37	1084,7

## B. Verschiedene Röhren mit je derselben Flüssigkeit.

(n, wo nicht anders angegeben, = 4600.)

## 1. Alkohol, 95 Proz.

Rohr Nr. 1. $d = 2,0 \text{ mm}, 2r = 20,7 \text{ mm}$					Rohr Nr. 2. $d = 2,0 \text{ mm}, 2r = 39,1 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
168	18°	119,9	4	1103,0	162	17°	110,1	8	1012,9
169	"	114,2 (57,1)	14	1050,6	163	"	110,4	6	1015,7
170	"	120,2	4	1105,8	164	"	109,8 (54,9)	13	1010,2
171	"	130,0	4	1196,0	165	"	110,0 (55,0)	15	1012,0
172	"	119,5	5	1099,4	166	"	110,8 (55,4)	9	1019,4
173	"	127,2 (63,6)	14	1170,2	167	"	111,2 (55,6)	9	1023,0
Mittelw.	18°	121,8	45	1120,6		17°	110,4	60	1015,7

Rohr Nr. 3. $d = 2,2 \text{ mm}, 2r = 60,1 \text{ mm}$					Rohr Nr. 4. $d = 1,4 \text{ mm}, 2r = 29,8 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
135	16,5°	103,4	5	951,3	141	17,5°	105,3	6	968,8
136	"	104,9	5	965,1	142	"	104,3	5	959,6
137	"	105,4	8	969,7	143	"	106,6 (53,3)	10	980,7
138	"	105,4	5	969,7	144	"	107,0 (53,5)	9	984,4
139	"	105,4	8	969,7	145	"	104,8	4	964,2
140	"	104,4	9	960,5	146	"	106,9	5	983,5
Mittelw.	16,5°	104,8	40	964,2		17,5°	106,0	39	975,2

Rohr Nr. 5. $d = 2,7 \text{ mm}, 2r = 29,3 \text{ mm}$					Rohr Nr. 6. $d = 4,9 \text{ mm}, 2r = 27,0 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
147	18°	119,3	7	1097,6	150	17°	124,4 (62,2)	14	1144,5
148	"	119,2	6	1096,7	151	"	124,4 (62,2)	15	1144,5
149	"	120,5	6	1108,6	152	"	124,8 (62,4)	12	1148,2
174	"	119,7	8	1101,2	153	"	124,6 (62,3)	13	1146,3
175	"	119,5	6	1099,4	154	"	124,2 (62,1)	12	1142,6
176	"	120,8	6	1111,4	155	"	124,2 (62,1)	12	1142,6
Mittelw.	18°	119,8	39	1102,2		17°	124,5	78	1145,4

Rohr Nr. 7.					Rohr Nr. 1. (Zur größeren Genauigkeit wiederholt.)				
$d = 5,1 \text{ mm}, 2r = 31,8 \text{ mm}$					$d = 2,0 \text{ mm}, 2r = 20,7 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
156	$16^\circ$	120,2 (60,1)	12	1105,8	177	$18^\circ$	121,5	5	1117,8
157	"	121,0 (60,5)	10	1113,2	178	"	127,0	5	1168,4
158	"	120,0 (60,0)	14	1104,0	179	"	119,3	7	1097,6
159	"	119,5	5	1099,4	180	"	119,0	8	1094,8
160	"	120,2	4	1105,8	181	"	121,8	5	1120,6
161	"	119,8	5	1102,2	182	"	123,4	4	1135,3
Mittelw.	$16^\circ$	120,1	50	1104,9		$18^\circ$	122,0	34	1122,4

Rohr Nr. III, 110 cm lang.

 $d = 2,8 \text{ mm}, 2r = 23,2 \text{ mm}$ . Glasstab Nr. III,  $n = 4591$ .

Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
27	$14^\circ$	123,6	5	1137,5
28	"	125,4	6	1151,4
29	"	124,7	5	1145,0
30	"	124,1	5	1139,5
31	"	124,4	5	1142,2
Mittelw.	$14^\circ$	124,4	26	1142,2

2. Äther.<sup>1)</sup>

Rohr Nr. 1.					Rohr Nr. 2.				
$d = 2,0 \text{ mm}, 2r = 20,7 \text{ mm}$					$d = 2,0 \text{ mm}, 2r = 39,1 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
207	$16^\circ$	105,0	5	966,0	195	$16^\circ$	99,8 (49,9)	16	918,2
208	"	104,8	9	964,2	196	"	99,8 (49,9)	16	918,2
209	"	105,8	8	973,4	197	"	100,0 (50,0)	16	920,0
210	"	105,2	9	967,8	198	"	99,2	7	912,6
211	"	105,2	8	967,8	199	"	98,9	7	909,9
212	"	106,0	8	975,2	200	"	99,0	7	910,8
Mittelw.	$16^\circ$	105,3	47	968,8		$16^\circ$	99,5	69	915,4

1) In dem 6 cm weiten Rohre 3 gelang es trotz häufiger Wiederholung des Versuchs nicht, Staubfiguren in Äther zu erzielen.

Rohr Nr. 4. $d = 1,4 \text{ mm}, 2r = 29,8 \text{ mm}$					Rohr Nr. 5. $d = 2,7 \text{ mm}, 2r = 29,3 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
183	17°	97,0 (48,5)	10	892,4	201	18°	104,7	5	963,2
184	"	96,2	8	885,0	202	"	104,4	5	960,5
185	"	96,2	9	885,0	203	"	104,9	5	965,1
186	"	97,0	7	892,4	204	"	104,3	6	959,6
187	"	96,7	9	889,6	205	"	103,5	8	952,2
188	"	97,3	9	895,2	206	"	103,8	7	955,6
Mittelw.	17°	96,7	52	889,6		18°	104,3	36	959,6

Rohr Nr. 6. $d = 4,9 \text{ mm}, 2r = 27,0 \text{ mm}$					Rohr Nr. 7. $d = 5,1 \text{ mm}, 2r = 31,8 \text{ mm}$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
213	16,5°	111,6 (55,8)	13	1026,7	189	16°	106,8	5	982,6
214	"	111,2 (55,6)	14	1023,0	190	"	107,8	5	991,8
215	"	111,5 (55,7)	9	1025,8	191	"	108,2	7	995,4
216	"	111,0 (37,0)	18	1021,2	192	"	107,3	7	987,2
217	"	111,8 (37,3)	19	1028,6	193	"	106,7	8	981,6
218	"	111,3 (37,1)	19	1024,0	194	"	106,9	8	983,5
Mittelw.	16,5°	111,4	92	1024,9		16°	107,3	40	987,2

## Rohr Nr. III.

 $d = 2,8 \text{ mm}, 2r = 23,2 \text{ mm}.$ Glasstab Nr. III,  $n = 4591.$ 

Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
32	14°	107,4	5	986,2
33	"	106,0	5	973,3
34	"	106,5	4	977,9
35	"	106,3	8	976,1
Mittelwerte	14°	106,6	22	978,8



3. Destilliertes Wasser.

Rohr Nr. I, 64 cm lang. $d = 3 \text{ mm}, 2r = 22,0 \text{ mm}.$ Glasstab Nr. I: $n = 7914.$					Rohr Nr. II, 128 cm lang. $d = 3,2 \text{ mm}, 2r = 23,5 \text{ mm}.$ Glasstab Nr. I, $n = 7914$				
Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	Vers. Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
7	19°	83,0	4	1313,7	10	18°	82,1	5	1299,5
8	"	82,6	5	1307,4	11	"	81,2	6	1285,2
9	"	83,0	4	1313,7	—	—	—	—	—
Mittelw.	19°	82,9	13	1312,1		18°	81,7	11	1293,1

Rohr Nr. II, auf 110 cm verkürzt.

$d = 3,2 \text{ mm}, 2r = 23,5 \text{ mm}.$

Glasstab Nr. II,  $n = 4674.$

Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
18	14°	136,0	5	1271,3
19	"	135,3	6	1264,8
20	13,4	135,5	4	1266,7
Mittelwerte	14°	135,6	15	1267,6

Rohr Nr. 6, 110 cm lang.

$d = 4,9 \text{ mm}, 2r = 27,0 \text{ mm}.$

Glasstab Nr. IV,  $n = 4600.$

Versuch Nr.	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$
120	19°	145,3	5	1336,8
121	"	143,6	5	1321,1
122	"	144,6	4	1330,3
123	"	143,7	5	1322,0
124	"	145,0	5	1334,0
125	"	144,9	5	1333,1
Mittelwerte	19°	144,5	29	1329,4

§ 5. Hauptresultate.

Die in § 4 mitgeteilten Zahlen sind infolge des Einflusses der die Flüssigkeiten umgebenden Rohrwand nur relative Werte der Schallgeschwindigkeit. Die falsche Deutung, die Wert-

heim (Übers. Nr. 6) der Verzögerung der Schallgeschwindigkeit in Röhren gab, nach der schwingende Flüssigkeitssäulen sich verhalten sollen wie schwingende starre Stäbe, ist allgemein bekannt. Bei der Besprechung der Wertheimschen Arbeit gibt Helmholtz<sup>1)</sup> die erste richtige Erklärung der Verzögerung als bedingt durch den Einfluß der Rohrwand, und sagt voraus, daß dieser verzögernde Einfluß direkt proportional sei ihrem Radius, umgekehrt proportional ihrer Wanddicke und ihrem Elastizitätskoeffizienten, eine Angabe, die sich durch die Tabellen II. B des vorigen Paragraphen vollständig bestätigt findet. Diese Tatsache, daß also bei Flüssigkeiten die Schallgeschwindigkeit in engen Röhren größer ist, als in weiten, ist insofern verwunderlich, als sie dem Verhalten der Gase widerspricht.

Die erste brauchbare ausführliche Theorie gab 1878 D. J. Korteweg (vgl. p. 229). Aus seinen Schlußresultaten folgt für unseren Fall durch eine einfache Rechnung (vgl. Dissert.) die Formel:

$$u = \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{2qr^2}{dE\left(1 - \frac{5d}{6r}\right)}}}$$

( $u$  = Schallgeschwindigkeit in der unbegrenzten Masse;  $v$  = Schallgeschwindigkeit im Rohr;  $r$  = Radius;  $d$  = Wanddicke;  $E$  = Elastizitätskoeffizient des Rohres;  $q$  = Dichte der Flüssigkeit.)

Die zweite p. 229 erwähnte Theorie von H. Lamb läßt sich auf unseren Fall nicht anwenden.

Der in der Rechnung benötigte Elastizitätskoeffizient der Glasröhren wurde aus ihrer Schallgeschwindigkeit bestimmt. Die Röhren waren aus zwei Glassorten hergestellt, die der einen sind römisch (I—IV), die der anderen arabisch (1—7) numeriert. Es fand sich für

$$\text{I—IV: } E = 64367 \times 10^7 \text{ C.G.S.}$$

$$\text{1—7: } E = 68194 \times 10^7 \text{ C.G.S.}$$

1) H. v. Helmholtz, Fortschritte der Physik 1848. p. 110—114; Ges. Abh. 1. p. 242—246.

Die Rechnung ergibt folgende Tabellen:

Abkürzungen:  $d$ ,  $2r$ ,  $n$ ,  $t$ ,  $\lambda$ ,  $A$ ,  $v$  dieselben wie in § 4, II (p. 238);  $\rho$  Dichte der Flüssigkeiten;  $u$  Schallgeschwindigkeit in der unbegrenzten Masse;  $k$  adiabatische Kompressibilität (berechnet aus  $u$ ).

A. Dasselbe Glasrohr, verschiedene Flüssigkeiten.

Rohr IV.  $2r = 27,1$  mm,  $d = 3,2$  mm,  $n = 4600$ .

	$t$	$\rho$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	$u$	$k$
Luftfr. dest. Wasser	18	0,9994	135,3	19	1245	1441	0,0000482
" " "	19	0,9984	136,7	46	1258	1461	469
" " "	31	0,9954	139,8	18	1286	1505	444
Alkohol, 95% . . .	12,5	0,8101	122,9	37	1131	1241	801
" " . . .	20,5	0,8039	120,6	28	1110	1213	846
Äther . . . . .	15	0,720	105,8	39	973	1032	1303
Ammoniak (konz.) .	16	0,880	152,8	29	1406	1663	411
Rauchende Salzsäure (konz.) . . . . .	15,5	1,207	136,7	36	1258	1518	360
Kochsalzlösung, 10% .	15	1,073	136,0	20	1251	1470	431
" 15	15	1,111	139,2	24	1281	1530	385
" 20	15	1,150	149,1	23	1372	1650	319
Chloroform (Pharm. Germ. IV) . . . .	15	1,498	96,1	40	884	983	690
Schwefelkohlenstoff .	15	1,270	111,5	35	1026	1161	584
Terpentinöl . . . .	15	0,876	128,8	30	1185	1326	649
Benzin . . . . .	17	0,695	117,9	37	1085	1166	1058

B. Verschiedene Glasrohre, dieselbe Flüssigkeit.

1. Alkohol, 95 Proz.

I—V:  $n = 4600$ ,  $\rho = 0,8069$  (17°); III:  $n = 4591$ ,  $\rho = 0,8095$ .

Rohr Nr.	$d$	$2r$	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	$u$
1	2,0	20,7	18	121,9	79	1122	1242
2	2,0	39,1	17	110,4	60	1016	1182
3	2,2	60,1	16,5	104,8	40	964	1170
4	1,4	29,8	17,5	106,0	39	975	1133
5	2,7	29,3	18	119,8	39	1102	1220
6	4,9	27,0	17	124,5	78	1145	1220
7	5,1	31,8	16	120,1	50	1105	1180
III	2,8	23,2	14	124,4	26	1142	1254

## 2. Äther.

1-7:  $n = 4600$ ,  $q = 0,718$  (17°); III:  $n = 4591$ ,  $q = 0,721$ .

Rohr Nr.	$d$	$2r$	$t$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	$u$
1	2,0	20,7	16	105,3	47	969	1034
2	2,0	39,1	16	99,5	69	915	1015
4	1,4	29,8	17	96,7	52	890	991
5	2,7	29,3	18	104,3	36	960	1026
6	4,9	27,0	16,5	111,4	92	1025	1073
7	5,1	31,8	16	107,3	40	987	1033
III	2,8	23,2	14	106,6	22	979	1038

## 3. Destilliertes Wasser.

Rohr Nr.	$n$	$t$	$q$	$d$	$2r$	$\frac{\lambda}{2}$	$A$	$v$	$u$
I	7914	19	0,9984	3,0	22,0	82,9	13	1312	1518
II (128 cm l.)	7914	18	0,9986	3,2	23,5	81,7	11	1293	1489
II (110 cm l.)	4674	14	0,9993	3,2	23,5	135,6	15	1268	1452
IV	4600	19	0,9984	3,2	27,1	136,7	46	1258	1461
6	4600	19	0,9984	4,9	27,0	144,5	29	1329	1489

Bei der Ableitung der Kortewegschen Formel sind Wärmeleitung und Reibung nicht berücksichtigt. Trotzdem liefert sie gute Resultate, wie die Übereinstimmung der Werte  $u$  in den Tabellen B zeigt. Man muß daraus schließen, daß an der Verzögerung der Schallgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in Röhren fast ausschließlich die Elastizitätskräfte des Rohres und der Flüssigkeit beteiligt sind. Temperaturunterschiede können infolge der geringen Kompressibilität, Reibung infolge der langen Wellenlängen und kleinen Amplituden auch nur in geringem Grade vorhanden sein.

Die in den Tabellen B noch vorhandenen Abweichungen der Werte  $u$  haben für die Werte der Tabelle A nichts zu bedeuten; denn der Wert  $u$  des Wassers stimmt mit dem Werte Colladons (Übers. Nr. 3) 1435 m/sec bei 8,1° C., und

der Wert  $k$  des Wassers mit den Werten Paglianis<sup>1)</sup>: 0,0000489 (10°); 0,0000463 (20°); 0,0000442 (30°) vorzüglich überein. Die noch vorhandenen kleinen Abweichungen sind durch die verschiedenen Temperaturen notwendig gemacht. Wenn aber die Werte des Wassers, die sich mit unseren heutigen Zahlen am besten prüfen lassen, einwandfrei sind, so sind es auch die der anderen Flüssigkeiten, weil sämtliche Werte der Tabelle A in derselben Röhre gewonnen sind.

Auch die longitudinalen Schwingungen der Rohrwand können nach den Versuchen keinen wesentlichen Einfluß auf die Schwingungen der Flüssigkeit ausüben. Da sie am stärksten in der Mitte des Rohres, an den Klemmstellen gleich 0 sind, müßte sich ihr Einfluß in Längenunterschieden der an diesen Stellen gelegenen Staubfiguren geltend machen. Solche Unterschiede waren jedoch bei den mitgeteilten Messungen nicht vorhanden.

In der Tabelle A sind die Zahlen für Kochsalzlösungen und Salzsäure etwas geringer zu bewerten als die übrigen, weil die in diesen Flüssigkeiten auftretenden Staubfiguren meist weniger scharf ausgeprägt waren. Ebenso zu bewerten sind in Tabelle B die in dem dünnsten Rohre 1 gewonnenen Resultate. Man sieht dies auch an der Übereinstimmung der einzelnen Messungen in § 4. Überhaupt sind in engen Röhren die Versuche sehr schwierig und die aus ihnen folgenden Resultate wenig zuverlässig. Es wird deshalb schon aus diesem Grunde bei Flüssigkeiten nicht wie bei Gasen möglich sein, direkt durch das Experiment zuverlässige absolute Werte der Schallgeschwindigkeit zu erhalten. Die besten Resultate liefert ein Rohr von etwa 2,7 cm innerer Weite (Rohr IV und 6).

Der adiabatische Kompressibilitätskoeffizient des Äthers ist nach der Tabelle

$$k = 0,0001303 \text{ bei } 15^{\circ} \text{ C.,}$$

ein Wert, der mit dem von W. Schmidt (Übers. Nr. 14) gewonnenen gut übereinstimmt.

1) St. Pagliani, Linc. Rend. (4) 5 [1]. p. 777. 1889.

Der isotherme Koeffizient des Äthers bei derselben Temperatur ist nach Avenarius<sup>1)</sup> und Grimaldi<sup>2)</sup>

$$k' = 0,0001790.$$

Aus diesen beiden Zahlen ergibt sich für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Äthers der Wert

$$\frac{c_p}{c_v} = 1,376.$$

#### Resultate.

1. Die Schallgeschwindigkeit des Wassers nimmt mit steigender Temperatur zu.

2. Die Schallgeschwindigkeit anderer Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab.

3. In Flüssigkeiten, welche Gase absorbiert enthalten, wächst die Schallgeschwindigkeit mit der Menge des absorbierten Gases.

4. In Flüssigkeiten, welche feste Substanzen (Salze) gelöst enthalten, wächst die Schallgeschwindigkeit mit der Menge des gelösten Salzes.

5. In Röhren wächst die Schallgeschwindigkeit von Flüssigkeiten entgegen der von Gasen bei gleicher Wandstärke mit abnehmendem Radius, ferner bei gleichem Radius mit zunehmender Wandstärke.

6. An der Verzögerung der Schallgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in Röhren sind fast ausschließlich die Elastizitätskräfte des Rohres und der Flüssigkeit beteiligt. Wärmeleitung und Reibung sind von ganz untergeordnetem Einfluß.

7. Schwingende Flüssigkeitssäulen regen die sie umgebenden Rohrwände zu longitudinalen Mitschwingungen an. Zur Erzeugung Kundtscher Staubfiguren in Flüssigkeiten ist es deshalb erforderlich, die Schwingungszahl der Flüssigkeit der des Rohres möglichst gleich zu machen.

8. In schwingenden Flüssigkeiten prägen sich, entgegen dem Verhalten schwingender Gase, die harmonischen Ober-

1) M. Avenarius, Bull. de l'Acad. de St. Pétersb. 10. 1877.

2) G. P. Grimaldi, Cimento (3) 19. p. 7. 1886.

töne in solcher Intensität aus, daß sie bis zum dritten harmonischen Oberton in den Staubfiguren deutlich zum Ausdruck kommen. Häufig ist hierbei der Grundton in den Staubfiguren stärker markiert (vgl. Taf. II und Fig. 5).

9. Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Äthers ist  $c_p/c_v = 1,376$ .

Es sei mir zum Schluß gestattet, Hrn. Prof. Dr. H. Kayser, auf dessen Anregung hin diese Arbeit entstand, für die vielen Förderungen, die er ihr zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle aufrichtig zu danken.

(Eingegangen 24. Dezember 1907.)

---



**4. Bemerkungen**  
*zu der Arbeit von Max von Wogau:*  
**Die Diffusion von Metallen in Quecksilber;**  
*von George McPhail Smith.*

In einer vortrefflichen diesbezüglichen Arbeit<sup>1)</sup> nimmt Hr. von Wogau mit G. Meyer<sup>2)</sup> an, daß die Metalle in Quecksilberlösung einatomig sind, trotzdem Haber<sup>3)</sup> schon darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die Meyerschen Messungen nur zeigen, daß *entweder* Einatomigkeit *oder* Metallquecksilberverbindungen der Form  $\text{MeHg}_n$  in der Quecksilberlösung vorliegen.

In einer Figur trägt Hr. von Wogau die Diffusionskonstante ( $k \text{ cm}^2/\text{Stunde}$ ) als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind; er schreibt: „Die Kurve, welche die Diffusionskonstante als Funktion des Atomgewichtes darstellt, scheint das Spiegelbild derjenigen zu sein, welche sich aus der Abhängigkeit des Atomvolumens vom Atomgewicht ergibt. Doch ist diese Beziehung in dem einzeln stehenden Teile der Kurve, welche den höchsten Atomgewichten entspricht, nicht erkennbar. — Es ist zu beachten, daß die Kenntnis der Diffusionskonstanten des Berylliums und des Aluminiums den periodischen Charakter im Beginn der Kurve schärfer hervortreten lassen würde.“<sup>4)</sup> Beide Kurven sind in der Figur wiedergegeben; Kurve 1 stellt das Atomvolumen als Funktion des Atomgewichtes, Kurve 2 die Diffusionskonstanten ( $10^3 \cdot k \text{ cm}^2/\text{Stunde}$ ) dar. Zudem stellt Kurve 3 die (tausendfachen) reziproken Atomvolumina (d. h. das wahre Spiegelbild der Atomvolumenkurve) dar. Wie man sieht, gleichen einzelne Teile der Diffusionskonstantenkurve der dritten Kurve,

1) M. v. Wogau, Ann. d. Phys. 23. p. 345. 1907.

2) G. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 7. p. 477. 1891.

3) F. Haber, Zeitschr. physik. Chem. 41. p. 399. 1902; vgl. G. McPhail Smith, Am. Chem. Journ. 36. p. 124. 1906; 37. p. 506. 1907.

4) Das ist aber sehr zweifelhaft.

während ihr aber andere Teile verschieden sind. Diejenigen Ähnlichkeiten, welche vorhanden sind, sind wahrscheinlich zufällig; denn die *Atomvolumina* sind den *Diffusionskonstanten in Grammgewichten* eigentlich nicht vergleichbar. Man sollte viel eher eine Kurve auftragen, indem man als Abszissen die Atomgewichte, als Ordinaten die Größen  $k/\text{Atomgew.}$  benutzt.

Berechnet man aus den durch von Wogau erhaltenen Größen für  $k \text{ cm}^2/\text{Tag}$  die *relative Anzahl Atomgewichte*, die in einem Tage durch  $1 \text{ cm}^2$  hindurchdiffundieren, so erhält man folgende Tabelle:

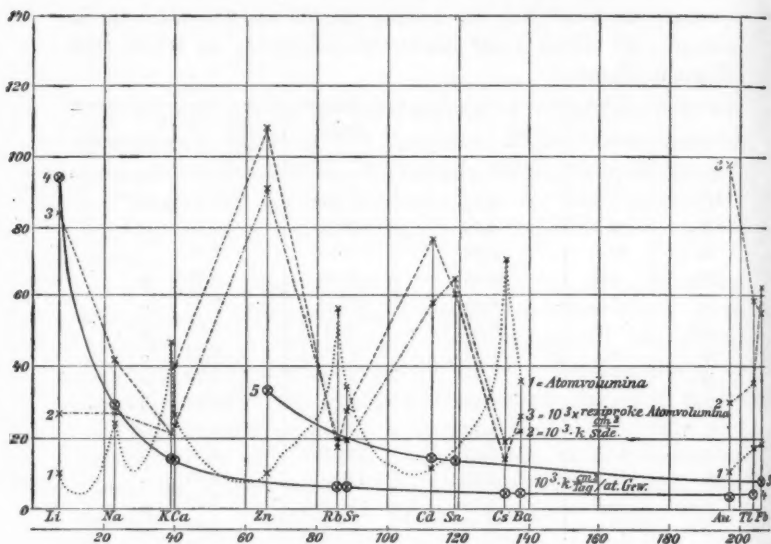
Metall	$t^\circ \text{ C.}$	$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$ (v. Wogau)	Atomgewicht	$k \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} / \text{Atomgewicht}$
Li	8,2	0,66	7,03	$93,88 \times 10^{-3}$
Na	9,6	0,64	23,05	27,76 „
K	10,5	0,53	39,15	13,54 „
Rb	7,3	0,46	85,5	5,38 „
Cs	7,3	0,45	132,9	3,39 „
Ca	10,2	0,54	40,1	13,47 „
Sr	9,4	0,47	87,6	5,37 „
Ba	7,8	0,52	137,4	3,78 „
Zn	11,5	2,18	65,4	33,33 „
Cd	8,7	1,45	112,4	12,90 „
Tl	11,5	0,87	204,1	4,26 „
Sn	10,7	1,53	119,0	12,85 „
Pb	9,4	1,50	206,9	7,25 „
Au	11,0	0,72	197,2	3,65 „

Die Beziehungen, die zwischen den Größen von  $k/\text{Atomgew.}$  für K, Rb und Cs auf der einen Hand, und für die Mitglieder der entsprechenden Triad Ca, Sr und Ba auf der anderen existieren, sind höchst auffällig. Die einzigen anderen Metalle, welche entsprechende Stellen in verschiedenen Gruppen des periodischen Systems einnehmen, sind Cd und Sn bzw. Au, Tl und Pb. Für Cd und Sn sind die Werte für  $k/\text{Atomgew.}$  wieder praktisch identisch, während für Au bzw. Tl und Pb die Werte verschieden sind; das Tl aber ist imstande, mit Hg eine Verbindung einzugehen.<sup>1)</sup> In dieser Richtung ist das Au

1) N. S. Kurnakow u. N. Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30. p. 86. 1902.

nicht genügend untersucht worden; vielleicht geht es auch mit Hg eine Verbindung ein.

Trägt man nun die Größen von  $k \frac{\text{cm}^3}{\text{Tag}}$  / Atomgew. als Ordinaten einer Kurve auf, deren Abszissen die Atomgewichte sind, so erhält man eigentlich nicht eine einzige, sondern zwei Kurven, die in der Figur mit 4 bzw. 5 bezeichnet sind. Auf



Kurve 4 liegen die Metalle Li, Na, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba und Tl, die sämtlich mit Quecksilber Verbindungen liefern.<sup>1)</sup> Auf Kurve 5 aber liegen die Metalle Zn, Cd, Sn und Pb, die

1) M. Berthelot, Ann. chim. phys. 18. p. 433. 1879; N. S. Kurnakow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23. p. 439. 1900; W. Kerp u. W. Böttger, Ibid. 25. p. 1. 1900; J. Schürger, Ibid. 25. p. 425. 1900; A. N. Guntz u. J. Ferée, Compt. rend. 131. p. 182. 1900; E. Maey, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 119. 1899; 38. p. 292. 1901; N. S. Kurnakow u. N. Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30. p. 86. 1902; A. Schüller, Ibid. 40. p. 385. 1904; A. N. Guntz u. G. Roederer, Bull. soc. chim. 35. p. 494. 1906; N. S. Kurnakow u. J. G. Żukowsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. p. 416. 1907.

nicht imstande sind, mit Quecksilber Verbindungen zu bilden.<sup>1)</sup> Das Gold liegt ein klein wenig unter Kurve 4. Für dieses Metall aber ist die Diffusionskonstante nicht durch v. Wogau, sondern durch Roberts-Austen<sup>2)</sup> beobachtet, welcher Au in einem Hg-Zylinder gegen die Schwere aufwärts diffundieren ließ und den Au-Gehalt in verschiedenen Stücken des Zylinders ermittelte. „Stellt man,“ wie G. Meyer<sup>3)</sup> bemerkt, „den Anfangszustand dadurch her, daß man eine feste Platte eines in Hg löslichen Metalles je nach dem spezifischen Gewicht mit der oberen oder unteren Fläche eines vertikal stehenden Zylinders von Quecksilber in Berührung bringt, so wird der Metallgehalt des Quecksilbers an einer beliebigen Stelle nicht allein von der Diffusionskonstanten des Metalles abhängen, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher das Metall gelöst wird. Auch spielen die bei der Verbindung der Metalle mit Hg auftretenden Wärmetönungen bei der Diffusion eine Rolle, wenn man ein reines Metall oder ein sehr konzentriertes Amalgam mit Hg in Berührung bringt. ... Die Mitteilung von Roberts-Austen ist nicht so ausführlich, daß man entscheiden könnte, ob die hervorgehobenen Einwände diese Beobachtungsmethode treffen und den Wert der Diffusionskonstanten zu klein erscheinen ließen.“

Die Diffusionskonstanten der verschiedenen Stoffe sind meist nicht sehr voneinander verschieden; im allgemeinen sind sie um so kleiner, je größer das Molekulargewicht der Stoffe wird. Bezieht man wie gewöhnlich die Konstante auf Konzentrationen, die durch Gewichtsprocente gemessen werden, so liegt ein doppelter Grund für diese Abnahme vor. Einmal wird der Unterschied der osmotischen Drucke für den gleichen Unterschied des Gewichtsgehaltes um so kleiner, je größer das Molekulargewicht ist; andererseits wandern auch die hoch-

1) H. C. Bijl, Ztschr. f. physik. Chem. 41. p. 641. 1902; N. Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36. p. 201—254. 1903. Van Heterin (Zeitschr. f. anorg. Chem. 42. p. 129. 1904) glaubt aber Zeichen gefunden zu haben, daß sich unter Umständen Sn mit Hg verbindet; eine Formel zu ermitteln gelang ihm aber nicht.

2) W. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. Lond. 59. p. 283. 1896; Nature 54. p. 55. 1896.

3) G. Meyer, Wied. Ann. 61. p. 225 u. 233 (1897).

molekularen Stoffe bei gleichen Unterschieden des osmotischen Druckes viel langsamer, denn sie erfahren eine größere Reibung, was auf einen größeren Querschnitt der wandernden Molekeln beruht. Wie aus der Figur ersichtlich, verhalten sich nun die Metalle, welche mit Hg Verbindungen liefern, denjenigen, welche mit Hg eine Verbindung nicht eingehen, verschieden; falls die Atomgewichte ungefähr gleich sind, diffundieren jene unseren Erwartungen entsprechend langsamer in Quecksilber als Zn, Cd, Sn und Pb. Daraus erklärt sich, daß wir zwei Kurven erhalten haben. In dem Falle, daß die Kurve 2 von v. Wogau überhaupt etwas als periodische Funktion des Atomgewichtes zeigt, so zeigt sie nur die Fähigkeit der Metalle mit Hg eine Verbindung einzugehen; für diejenigen Metalle, welche Verbindungen liefern, besitzen die  $k(\text{cm}^2/\text{Stunde})$ -Ordinaten eine Länge von 19—36, während für Zn, Cd, Sn und Pb die Ordinaten alle zwischen 59 und 91 liegen.

Merkwürdigerweise fand v. Wogau, daß die unter der Hypothese der Einatomigkeit der im Hg gelösten Metalle berechneten Diffusionskonstanten der Alkalien und der Erdalkalien, sowie die des Thalliums (und des Goldes) in Quecksilber — d. h. gerade derjenigen Metalle, welche mit Hg Verbindungen zu liefern imstande sind, und welche auf Kurve 4 liegen — mit den beobachteten verhältnismäßig gut übereinstimmen, während bei den Metallen Zn, Cd, Sn, Pb sowohl die Diffusionskonstanten wie auch deren Temperaturkoeffizienten durch die theoretischen Betrachtungen nicht dargestellt werden.

The University of Illinois, Urbana, 15. Nov. 1907.

(Eingegangen 28. November 1907.)

**5. Über die Ionisation  
flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen;  
von G. Jaffé.**

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde vom Verfasser der Charakter der Leitfähigkeit, die ein flüssiges Dielektrikum unter dem Einfluß von Radiumstrahlen annimmt, für einen bestimmten Fall, nämlich am Petroläther, untersucht. Es wurde der Strom, der zwischen zwei parallelen Platten übergeht, in seiner Abhängigkeit von der Strahlungsintensität, vom Elektrodenabstand und insbesondere vom Potential gemessen. Dabei ergab sich ein Verhalten, das dem ionisierter Gase ähnlich ist, ohne völlig mit ihm übereinzustimmen. Es zeigte sich nämlich für hinreichend hohe Werte der Feldstärke das charakteristische langsame Ansteigen des Stromes mit der Potentialdifferenz und eine Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsendem Plattenabstand, aber eine vollständige Sättigung des Stromes ließ sich in keinem Falle erreichen. Dagegen ließ sich die Abhängigkeit des Stromes vom Potential für ein weites Gebiet, von etwa 900 Volt/cm bis etwa 6600 Volt/cm, mit großer Genauigkeit durch eine lineare Beziehung wiedergeben. Bedeutet also  $i$  den Strom, und  $e$  den Wert der Feldstärke, so war

$$(1) \quad i = f(e) + c \cdot e,$$

wo  $f(e)$  von einem bestimmten Werte von  $e$  an konstant bleibt. Man kann also den Strom aus zwei Komponenten zusammengesetzt denken, von denen die eine sich vollständig verhält wie ein Strom durch ein ionisiertes Gas, und die andere dem Ohmschen Gesetz gehorcht. Bedeutet  $\alpha$  den Maximalbetrag, zu dem  $f(e)$  ansteigt, so ergaben sich weiter die Konstanten  $\alpha$  und  $c$  in erster Annäherung der Strahlungsintensität und dem Plattenabstand proportional. — Es schien nun wünschenswert, zu untersuchen, ob sich das eben charakterisierte Ver-

1) G. Jaffé, Journal de Physique 4. 5. p. 262. 1906.

halten auch bei anderen flüssigen Isolatoren wiederfindet; auch schien es von Interesse, die Beträge der Ionisation in verschiedenen Medien zu vergleichen, weil bei Flüssigkeiten die Möglichkeit gegeben ist, die Absorption von Radiumstrahlen und die dabei erzeugte Ionisation getrennt zu beobachten. Im Hinblick auf diese beiden Gesichtspunkte wurde die gegenwärtige Arbeit unternommen.

Die Untersuchung geschah im wesentlichen nach derselben Methode, die in der oben zitierten Arbeit beschrieben ist. Da jedoch die Versuchsanordnung zur Erzielung größerer Genauigkeit in einigen Punkten verbessert wurde, sei es gestattet, dieselbe nochmals hier kurz zu skizzieren. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein Plattenkondensator aus Messing mit Schutzring und verstellbarem Plattenabstand (vgl. Fig. 1). Die iso-

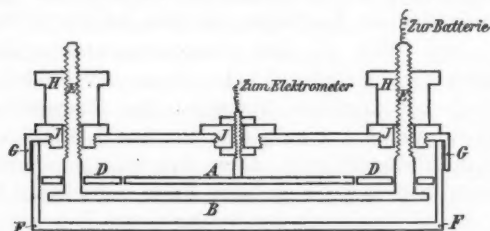


Fig. 1.

lierte Elektrode *A* (von 7 cm Durchmesser) und der Schutzring *D* waren fest in dem abnehmbaren Deckel *G* angebracht; die zweite Elektrode *B* trug drei mit Gewinde (von 1 mm Ganghöhe) versehene Stäbe *E* und ruhte mittels der Schraubenmutter *H* auf den ebenen isolierenden Unterlagen *J*. Durch Verstellung der Schrauben kann die Platte *B* parallel mit sich selbst verschoben werden. Die Wahl eines geeigneten Isolationsmaterials bot einige Schwierigkeit; da die meisten Isolatoren von Petroleum, Benzol usw. angegriffen werden. Bernstein erwies sich als recht beständig und wird nur von Schwefelkohlenstoff sehr schnell zerstört. Bei den Versuchen mit dieser Flüssigkeit wurden darum die Isolationen durch Platten aus Spiegelglas ersetzt; dieses ist zwar kein vollkommener Isolator, genügt aber bei Anwendung einer Kom-

pensionsmethode. Die Hülle *F*, der Deckel *G* und der Schutzring *D* waren beständig zur Erde abgeleitet; die Elektrode *B* stand mit einer Hochspannungsbatterie<sup>1)</sup> in Verbindung, deren anderer Pol ebenfalls geerdet war, und die Elektrode *A* mit der Meßvorrichtung. Der Schutzring *D* war nur 24 mm breit; dieses genügte aber, weil der größte benutzte Plattenabstand 3 mm betrug. Die Verwendung eines Schutzringes ist unbedingt notwendig (wie Nebenversuche erwiesen), weil sonst ein Teil der Stromlinien um den Rand der Elektrode herum verläuft und der Mittelwert der Feldstärke beträchtlich herabgesetzt wird. Der Streifen zwischen Elektrode und Schutzring war nur 0,3 mm breit.

Die zu messenden Ströme wurden mit Hilfe eines Curie-schen Piezoquartzapparates kompensiert<sup>2)</sup>; als Indikator diente ein empfindliches Dolezalelektrometer mit isolierter Aufhängung und Ladevorrichtung nach Prof. Wien. Diese Methode der Strommessung, welche Ströme von etwa  $1 \cdot 10^{-13}$  Amp. bis etwa  $1 \cdot 10^{-10}$  Amp. bequem zu messen gestattet, ist von besonderer Annehmlichkeit, weil sie auch bei variabler Kapazität des Systems unmittelbar Werte in absoluten Einheiten zu bestimmen gestattet und weil bei ihr das Elektrometer nur als Nullinstrument benutzt wird. Die Anwendung einer O-Methode bei Anwesenheit durchdringender Strahlen ist geradezu Erfordernis. Sämtliche Teile der Anordnung waren natürlich aufs sorgfältigste elektrostatisch geschirmt; die Zuleitungen befanden sich in Messingrohren, die mit Paraffin ausgegossen waren, so daß die Isolation auch bei Anwesenheit des Radiums sehr gut war.

Es sei übrigens nebenbei erwähnt, daß die Brauchbarkeit eines Elektrometers mit isolierendem Faden wesentlich erhöht wird, wenn man die Nadel mit einem engen, zur Erde abgeleiteten, metallischen Käfig versieht, der nur an der Stelle des Spiegels ein kleines Loch offen läßt. Die Hauptladungsverluste finden nicht von der Nadel zu den Quadranten statt, sondern durch das viel größere Luftvolum von dem metallischen Teil der Aufhängung zu der Schutzglocke; dieses Luftvolum

1) Für die bereitwillige Überlassung der Hochspannungsbatterie möchte ich Hrn. Prof. Wiener auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

2) Vgl. z. B. die Doktorthese von M<sup>me</sup> Curie.



kann nun auf die angegebene Weise in wirksamer Weise verkleinert werden.

Bei den Versuchen befand sich das Radium, 20 mg reinen Chlorids, in einer Bleibüchse von 15 mm Wandstärke; die Strahlen traten im wesentlichen nur durch eine Bohrung von 1,5 mm Durchmesser, die mit einem dünnen Glimmerblättchen luftdicht verschlossen war, ins Freie. Die Bleibüchse mit dem Radium wurde unmittelbar unter den Kondensator gelegt; die Strahlen mußten etwa 4 mm Messing und 10 mm Flüssigkeit durchdringen, ehe sie in die Ionisationskammer gelangten, es kamen für die Wirkung also fast ausschließlich  $\gamma$ -Strahlen in Betracht. Demgemäß war auch die negative Ladung, welche die Strahlen bei Abwesenheit eines Feldes der isolierten Elektrode *A* mitteilten, nur eben wahrnehmbar und jedenfalls gegenüber den gemessenen Strömen zu vernachlässigen. Diese ergaben sich daher auch stets unabhängig von dem Vorzeichen des Potentials, das an *B* gelegt wurde.

Die beschriebene Anordnung hat den Nachteil, daß die Radiumstrahlen bei verschiedenem Elektrodenabstand nicht mit genau derselben Intensität in die Ionisationskammer gelangen, indem sie bei größerem Plattenabstand nur eine dünnere Flüssigkeitsschicht zu durchsetzen haben; aber die größte Variation des Plattenabstandes betrug 2 mm, und es wird sich aus den weiter unten mitgeteilten Absorptionsmessungen ergeben, daß die wirksamen Strahlen durch 2 mm der benutzten Flüssigkeiten keine nennenswerte Schwächung erleiden.

Was nun die Ausführung der Versuche selbst betrifft, so bestand die Hauptschwierigkeit in der Herstellung hinreichend reiner Untersuchungssubstanzen. Es ist zwar ohne weiteres möglich, bei allen Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit nicht größer ist als etwa  $10^{-11} \Omega^{-1}$ , die Zunahme der Leitfähigkeit bei Bestrahlung qualitativ nachzuweisen; aber bei der vorliegenden Untersuchung liegen die Verhältnisse ungünstiger. Es sollte nämlich die Abhängigkeit des Stroms vom Potential für hohe Potentialwerte gemessen werden; nun wächst der durch Strahlung erzeugte Strom sehr langsam mit dem Potential, der Leitungsstrom dagegen proportional oder noch stärker mit dem Feld, er überwiegt also für hohe Potentialwerte stark und macht so die Messung der gesuchten Größe

ungenau, wenn es nicht gelingt, seinen Betrag von vornherein stark herunterzusetzen. Dieses gelang nun nur in wenigen Fällen, und so mußte die Untersuchung auf vier Substanzen: Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol beschränkt bleiben; bei diesen vier Isolatoren ließ sich die Leitfähigkeit durch sorgfältige Reinigung unter den Betrag von  $10^{-10} \Omega$  herabdrücken, so daß in diesen Fällen die Eigenleitfähigkeit nur als Korrektur zu den gesuchten Größen hinzutrat und das Bild nicht verfälschen konnte. Nur beim Benzol betrug die Eigenleitfähigkeit, wenigstens für den kleinsten Elektrodenabstand von 1 mm, etwa die Hälfte des Gesamtbetrages, und daher sind die Messungen beim Benzol nicht ganz so zuverlässig, wie die bei den anderen Substanzen.

Die Reinigung der Flüssigkeiten geschah durch mehrfache Destillation und dann durch den Strom selbst. Petroläther bietet am wenigsten Schwierigkeiten; schon nach 1 bis 2 Destillationen ist seine Eigenleitfähigkeit, wenigstens für den gegenwärtigen Zweck, zu vernachlässigen. Die anderen drei Flüssigkeiten halten, wie es scheint, ihre Verunreinigungen mit viel größerer Hartnäckigkeit fest. Tetrachlorkohlenstoff mußte dreimaliger Destillation in einem durch Chlorcalcium gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützten Apparat unterworfen werden. Benzol und Schwefelkohlenstoff wurden erst tagelang am Rückflußkühler über metallischem Calcium bzw. Quecksilber erhitzt und dann wiederholt destilliert. Welcher Art die störenden Verunreinigungen sind, und ob Feuchtigkeit eine wesentliche Rolle dabei spielt, ist leider nicht möglich anzugeben; Benzol ist sicherlich sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit, Petroleum ganz unempfindlich. Die letzte Reinigung erfolgte, wie schon erwähnt, durch den elektrischen Strom selbst, indem die destillierte Flüssigkeit in dem sorgfältigst gereinigten und vorgespülten Kondensator mindestens 24 Stunden lang einem starken Felde ausgesetzt wurde. Dieses schon von Hertz und Warburg empfohlene Verfahren pflegte die Leitfähigkeit beträchtlich herabzusetzen. Auch abgesehen von dieser anfänglichen Widerstandszunahme zeigen flüssige Dielektrika, wie schon lange bekannt, die Erscheinung der „Aufladung“, d. h. einer Leitfähigkeitsabnahme mit der Zeit unmittelbar nach Anlegen oder Verstärken des Feldes; überhaupt weist

die Leitfähigkeit der sogenannten flüssigen Nichtleiter verschiedene Eigentümlichkeiten auf; auf diese, wie auf die Frage, ob flüssigen Isolatoren überhaupt eine „Eigenleitfähigkeit“ zukommt, und welchen Ursprungs sie ist, soll hier nicht weiter eingegangen werden, weil sie den Gegenstand einer besonderen, demnächst erscheinenden Arbeit bilden. Für die gegenwärtigen Zwecke genügt die Feststellung, daß die Flüssigkeiten nach hinreichend langer Zeit, die bei kleinem Plattenabstand und großen Potentialwerten nur nach Minuten zählt, einen wohldefinierten (allerdings bei verschiedenen Proben verschiedenen!) Wert der Leitfähigkeit zeigen; außerdem gehorcht ihre Leitfähigkeit innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments bei den hier untersuchten Flüssigkeiten dem Ohmschen Gesetz. Inwieweit dieses der Fall ist, mag in der folgenden Tabelle I an einem charakteristischen Beispiel, nämlich Tetrachlorkohlenstoff, illustriert werden.

Tabelle I.  
Eigenleitfähigkeit von Tetrachlorkohlenstoff.  
Probe I.

Elektroden- abstand $d$	Potential $v$	Strom $\times \text{cm}^{-2}$ $i$	Leitfähigkeit $\kappa = \frac{i \cdot d}{v}$
0,1 cm	100 Volt	1,45 Amp. $\cdot 10^{-13}$	1,45 $\Omega^{-1} \cdot 10^{-10}$
0,1	200	2,88	1,44
0,1	300	4,34	1,45
0,2	200	1,43	1,43
0,2	400	2,88	1,44
0,2	600	4,36	1,45
0,3	300	1,45	1,45
0,3	600	2,89	1,45
0,3	900	4,38	1,46

Mittelwert:  $\kappa = 1,45 \Omega^{-1} \cdot 10^{-10}$ .

Es muß noch erwähnt werden, daß die hier angeführten Zahlen galten, wenn das an die Elektrode  $B$  gelegte Potential negativ war; wurden die Potentiale positiv gewählt, so ergab sich zwar wieder eine Ohmsche Leitfähigkeit, deren Betrag aber etwa 13 mal so klein war. In den anderen untersuchten Fällen war die Unipolarität bei weitem nicht so ausgeprägt;

immer aber, auch beim Tetrachlorkohlenstoff, ergab sich die Differenz der Leitfähigkeit mit und ohne Bestrahlung unabhängig vom Vorzeichen des angelegten Potentials. Der Einfluß der Radiumstrahlen auf die Leitfähigkeit wurde nun in der Weise untersucht, daß erst die Leitfähigkeit ohne Radium, dann mit Radium, dann wieder ohne Radium gemessen wurde; in einigen Fällen hatte sich die Eigenleitfähigkeit um ein wenig verringert, dann wurde eine Korrektur für die zwischenliegende Zeit angebracht, meistens war der Wert unverändert geblieben. In den folgenden Tab. II—V sind die Resultate für die vier untersuchten Flüssigkeiten *nach Abzug* der Eigenleitfähigkeit zusammengestellt. Der Einfluß der letzteren wurde in der Weise in Rechnung gebracht, daß der Widerstand der Flüssigkeit, wie aus Tab. I ersichtlich, als Mittel aller Beobachtungen bestimmt und der Strom dann für die einzelnen Potential- und Elektrodenabstandswerte nach dem Ohmschen Gesetz berechnet wurde. Die Widerstandswerte sind über den Tabellen vermerkt. Die in der Tabelle angeführten Zahlen sind in Amp.  $10^{-13}$  gegeben und bedeuten die zwischen den Platten übergehenden Ströme, bezogen auf 1 qcm Querschnitt (also den 38,5<sup>ten</sup> Teil der gemessenen Ströme). Die Potentiale sind in Volt/cm gegeben, um eine bequeme Vergleichung für die Ströme bei variablem Plattenabstand zu ermöglichen; natürlich bedeuten die Werte der Feldstärke nur Mittelwerte, weil ja das Feld nicht homogen sein kann.

Jede Versuchsreihe ist das Mittel zweier unabhängiger Messungsreihen an verschiedenen Materialproben; nur beim Petroläther liegt eine einzige Messungsreihe zugrunde, weil gerade am Petroläther die Konstanz der Erscheinung schon in der früheren Arbeit dargetan ist. Jeder Punkt der einzelnen Messungsreihe ist wieder das Mittel von drei Einzelbeobachtungen, und zwar wurden immer gleich viel Punkte mit steigenden, wie mit fallenden Potentialwerten bestimmt. Beobachtungen an derselben Substanzmenge stimmten auf 2—3 Proz. überein, und auch Messungen an verschiedenen Proben wichen nicht mehr als 5—6 Proz. voneinander ab. Dieses betrifft nur die Absolutwerte, die Abweichungen von der gleich zu erwähnenden linearen Beziehung, auch innerhalb einer Versuchsreihe, sind wesentlich geringer, etwa 2—3 Proz.

Tabelle II. Petroläther.

Eigenleitfähigkeit:  $\kappa < 10^{-13} \Omega^{-1}$ .

Elektrodenabstand 1 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	100	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} \cdot 10^4$
Strom in $\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$ Amp. $10^{-13}$	2,09 —	2,34 2,35	2,45 2,47	2,56 2,59	2,68 2,70	2,85 2,82	2,97 2,94	$\left. \begin{array}{l} 2,24 \\ \end{array} \right\}$	2,32	1,04

Elektrodenabstand 2 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} \cdot 10^4$
Strom in $\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$ Amp. $10^{-13}$	4,12 —	4,31 4,33	4,51 4,55	4,73 4,76	4,93 4,97	5,18 5,18	5,43 5,40	$\left. \begin{array}{l} 4,12 \\ \end{array} \right\}$	4,26	1,03

Elektrodenabstand 3 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	167	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} \cdot 10^4$
Strom in $\left\{ \begin{array}{l} \text{beob.} \\ \text{ber.} \end{array} \right\}$ Amp. $10^{-13}$	5,91 —	6,38 6,37	6,65 6,67	6,92 6,97	7,24 7,26	7,50 7,55	7,82 7,85	$\left. \begin{array}{l} 6,08 \\ \end{array} \right\}$	5,90	0,970

Tabelle III.

Tetrachlorkohlenstoff.

Eigenleitfähigkeit { Probe I:  $\kappa = 1,45 \Omega^{-1} 10^{-18}$   
 Probe II:  $\kappa = 1,28 \Omega^{-1} 10^{-17}$ .

Elektrodenabstand 1 mm.

Feld in Volt cm	100	300	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$e \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{e}{a} \cdot 10^4$
Strom in { beob. Amp. $10^{-13}$ { ber.	3,03 —	3,36 3,38	3,44 3,44	3,56 3,57	3,70 3,71	3,78 3,85	3,91 3,98	4,16 4,12	3,30 }	2,73	0,828

Elektrodenabstand 2 mm.

Feld in Volt cm	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$e \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{e}{a} \cdot 10^4$
Strom in { beob. Amp. $10^{-13}$ { ber.	— —	6,14 6,74	6,63 7,01	7,29 7,28	7,58 7,56	7,78 7,83	8,06 8,10	6,47 }	5,43	0,839

Elektrodenabstand 3 mm.

Feld in Volt cm	333	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$e \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{e}{a} \cdot 10^4$
Strom in { beob. Amp. $10^{-13}$ { ber.	— —	9,40 10,1	10,6 10,5	10,9 10,9	11,3 11,3	11,6 11,7	12,1 12,1	9,69 }	0,800	0,825

Tabelle IV.

## Schwefelkohlenstoff.

Eigenleitfähigkeit { Probe I:  $\kappa = 3,30 \Omega^{-1} 10^{-16}$   
 Probe II:  $\kappa = 8,00 \Omega^{-1} 10^{-17}$ .

Elektrodenabstand 1 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	100	500	1000	1500	2000	2500	3000	$\alpha$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{\alpha} \cdot 10^4$
Strom in Amp. $10^{-12}$	{ beob. ber.	9,47	9,95	10,4	10,7	11,2	11,6	{ 9,05 }	8,65	0,955
		9,48	9,92	10,4	10,8	11,2	11,8			

Elektrodenabstand 2 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	$\alpha$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{\alpha} \cdot 10^4$
Strom in Amp. $10^{-12}$	{ beob. ber.	17,4	18,1	18,9	19,8	20,7	21,3	{ 17,3 }	16,7	0,965
		—	18,1	19,0	19,8	20,6	21,5			

Elektrodenabstand 3 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	233	500	1000	1500	2000	2500	3000	$\alpha$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{\alpha} \cdot 10^4$
Strom in Amp. $10^{-12}$	{ beob. ber.	23,8	26,8	28,4	29,8	31,1	32,4	{ 26,0 }	25,3	0,974
		—	27,3	28,5	29,8	31,1	32,3			

Tabelle V.

## Benzol.

Eigenleitfähigkeit { Probe I:  $\kappa = 5,32 \Omega^{-1} 10^{-17}$   
 { Probe II:  $\kappa = 4,48 \Omega^{-1} 10^{-17}$ .  
 Elektrodenabstand 1 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	100	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$e \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{e}{a} \cdot 10^4$
Strom in $10^{-13}$ { beob. ber.	1,16	1,25	1,30	1,36	1,39	1,39	1,50	1,215	0,883	0,728
	—	1,26	1,30	1,35	1,39	1,44	1,48			

## Elektrodenabstand 2 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$e \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{e}{a} \cdot 10^4$
Strom in $10^{-13}$ { beob. ber.	2,18	2,24	2,34	2,40	2,45	2,55	2,62	2,16	1,57	0,727
	—	2,24	2,32	2,40	2,47	2,55	2,63			

## Elektrodenabstand 3 mm.

Feld in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	233	500	1000	1500	2000	2500	3000	$a$	$e \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{e}{a} \cdot 10^4$
Strom in $10^{-13}$ { beob. ber.	3,28	3,42	3,56	3,63	3,76	3,86	3,99	3,28	2,40	0,732
	—	3,40	3,52	3,64	3,76	3,88	4,00			



Aus den Tabellen, wie aus der Fig. 2, welche die Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff zur Anschauung bringt, erhält ohne weiteres die Analogie mit dem Verhalten der Gase und

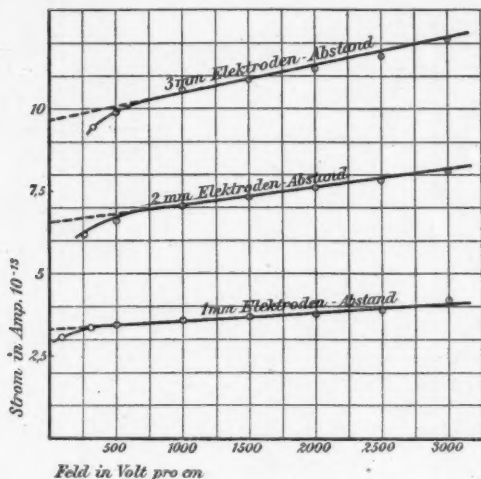


Fig. 2.

die vollständige Übereinstimmung mit den früher am Petroläther gewonnenen Resultaten. In allen Fällen wird die Beziehung zwischen Potential und Strom durch eine Gleichung von der Form:

$$(1) \quad i = f(e) + c \cdot e$$

dargestellt. Das erste Glied  $f(e)$  bleibt oberhalb eines gewissen Wertes der Feldstärke, der zwischen 500 Volt/cm und 1000 Volt/cm liegt, konstant; oberhalb dieses Wertes steht also der Strom in linearer Abhängigkeit vom Feld:

$$(1') \quad i = a + c \cdot e.$$

Die Konstanten  $a$  und  $c$  sind aus den Versuchsergebnissen durch graphische Interpolation abgeleitet, und der aus ihnen berechnete Stromwert jedesmal unter dem experimentell bestimmten vermerkt.

Der Quotient  $c/a = r$  findet sich in den Tabellen vermerkt, er bedeutet ein Maß für den Mangel an Sättigung, nämlich

die Stromzunahme, wenn das Feld um 1 Volt/cm wächst, gemessen in Einheiten des Sättigungskoeffizienten  $a$ . Diese Größen  $r$  ergeben sich bei derselben Flüssigkeit für verschiedene Plattenabstände (und, wie man wohl aus den früheren Versuchen am Petroläther schließen darf, auch für verschiedene Strahlungsintensitäten) konstant, und auch von einer Flüssigkeit zur anderen nicht sehr verschieden.

Weiter ergibt sich, daß die Koeffizienten  $a$  ihrerseits in linearer Abhängigkeit vom Plattenabstand  $d$  stehen,

$$(2) \quad a = q \cdot d + q'$$

wie Tab. VI lehrt.

Tabelle VI.

Elektrodenabstand $d$		1 mm	2 mm	3 mm	$q$	$q'$	$\delta$	$k = \frac{q}{\delta}$	$s = \frac{q'}{k}$
Petroläther	$a$	2,24	4,12	6,08	1,93	0,29	0,681	2,84	0,102
	$q d + q'$	2,22	4,15	6,08					
Tetrachlor- kohlenstoff	$a$	3,30	6,47	9,69	3,14	0,21	1,587	1,97	0,106
	$q d + q'$	3,35	6,49	9,63					
Schwefel- kohlenstoff	$a$	9,05	17,3	26,0	8,37	0,68	1,265	6,61	0,103
	$q d + q'$	9,05	17,4	25,8					
Benzol	$a$	1,22	2,16	3,28	1,05	0,13	0,881	1,19	0,109
	$q d + q'$	1,18	2,23	3,28					

Diese lineare Abhängigkeit erklärt sich in der Weise, daß die beobachtete Ionisation einer äußerst durchdringenden Strahlung  $q$  und einer sehr leicht absorbierbaren Sekundärstrahlung  $q'$  zugeschrieben werden kann. Letztere wird schon von einer Flüssigkeitsschicht von 1 mm Dicke vollständig absorbiert; erstere erleidet, wenigstens beim Durchdringen von nur 3 mm Schichtdicke, keine merkbare Einbuße an Intensität; für größere Schichtdicken ist allerdings eine exponentielle Abhängigkeit mit kleinem Absorptionskoeffizienten zu erwarten.

Die Größen  $q$  messen die Ionisation in einem Zylinder von 1 cm<sup>3</sup> Basis und 0,1 cm Höhe. Es empfiehlt sich aus Gründen, die sich später ergeben werden, die Ionisationen nicht auf gleiche Volumina, sondern auf gleiche Massen zu beziehen, also die Konstanten  $q$  noch durch die Dichten  $\delta$  zu dividieren.

Die auf diesem Wege gewonnenen Größen sind in Tab. VI unter der Bezeichnung  $k$  vermerkt, und es ergibt sich weiter aus dieser Tabelle, daß die Größen  $k$  und  $q'$  einander proportional sind; man kann also schreiben:

$$(3) \quad a = q \cdot d + q' = k(\delta \cdot d + s).$$

Nach alledem lassen sich nun die sämtlichen Versuchsergebnisse für verschiedene Substanzen, Plattenabstände und Potentialwerte durch eine einzige Formel wiedergeben. Bezeichnet man mit  $J$  die Intensität der erregenden Radiumstrahlen, und mit  $k_0$  den Wert von  $k$  für die Einheit der Intensität, so ergibt sich folgender Ausdruck für den Strom  $i$  pro Strahlungseinheit und Quadratzentimeter Querschnitt:

$$(4) \quad \frac{i}{J} = k_0 [d \cdot \delta + (d \cdot \delta + s) \cdot r \cdot e + s].$$

Aus (1') und (3) folgt nämlich

$$\begin{aligned} i &= a + c \cdot e = a(1 + r \cdot e) = k(\delta \cdot d + s)(1 + r \cdot e) \\ &= k[d \cdot \delta + (d \cdot \delta + s) \cdot r \cdot e + s]; \end{aligned}$$

setzt man nun

$$k = k_0 J,$$

so ergibt sich Formel (4). Diese Formel gilt, wenn die Potentialdifferenz hinreichend hohe Werte angenommen hat, um Sättigung des ersten Gliedes in (1) bewirken zu können; für niedrigere Feldstärken tritt als variabler Faktor eine Funktion der Feldstärke auf, welche (wie bei Gasen) nicht notwendig für alle Substanzen und Plattenabstände die gleiche zu sein braucht. Auch ist die Gültigkeit von Formel (4) auf solche Schichtdicken beschränkt, welche hinreichen, um die gesamte Sekundärstrahlung zu absorbieren, ohne andererseits so groß zu sein, daß eine merkliche Schwächung der Primärstrahlung eintritt, anderenfalls sind die konstanten Faktoren durch Exponentialfunktionen zu ersetzen.

In der aufgestellten Formel ist nun  $k$  eine Materialkonstante, die für verschiedene Substanzen beträchtlich verschiedene Werte annimmt, der Koeffizient  $s$  dagegen ist für alle untersuchten Substanzen gleich, und der Faktor  $r$  von einer Substanz zur anderen jedenfalls nicht sehr verschieden. (Er variiert von 0,729 bei Benzol bis zu 1,01 bei Petroläther.)

Die bei flüssigen Isolatoren unter dem Einfluß von Radiumstrahlen, und zwar vorwiegend  $\gamma$ -Strahlen, beobachtete Leitfähigkeit läßt sich demnach als aus drei Komponenten gebildet auffassen: aus den von der Primär- und Sekundärstrahlung herrührenden beiden Ionisationsströmen, welche durch hinreichende Feldstärken gesättigt werden können, und aus einem „Leitungsstrom“, welcher dem Ohmschen Gesetz gehorcht, aber dennoch der durch die Strahlung erzeugten Ionenzahl proportional ist, also mit dem Plattenabstande wächst. Ein Versuch zur Deutung dieses Verhaltens soll erst am Schluß der Arbeit gegeben und vorerst über eine Reihe anderer Versuche berichtet werden.

Zunächst wurde eine große Reihe von Experimenten an- gestellt, um den Einfluß eines etwa versteckten methodischen Fehlers zu eliminieren. Zu diesem Zwecke wurde die Form des Kondensators, die Größe der Elektroden variiert, es wurde ein Kondensator mit vertikalen Platten gebaut: aber immer ergab sich dasselbe Resultat, wenn nur, wie schon erwähnt, durch einen Schutzring der Gang der Stromlinien reguliert wurde. Alle Versuche ergaben dasselbe charakteristische lineare Ansteigen des Stromes mit dem Felde oberhalb etwa 800 Volt/cm, und auch der Mangel an Sättigung, d. h. der Betrag der Konstante  $r = c/a$ , ergab sich mit großer Annäherung konstant. Ferner wurde, mit demselben negativen Einfluß auf das Resultat, die Lage der Strahlungsquelle gegen den Kondensator verändert. Eine Reihe von Versuchen (mit dem Plattenabstand von 2 mm), bei denen die Strahlungsrichtung senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien stand, mag in der nachstehenden Tab. VII angeführt werden.

Es ergibt sich ohne weiteres die Übereinstimmung mit den früheren Versuchen; natürlich ließ sich auch bei dieser Anordnung nicht vermeiden, daß ein Teil der Strahlen auf die Elektroden traf; dieser Umstand läßt sich wohl beim Arbeiten mit  $\gamma$ -Strahlen überhaupt nicht beseitigen.

Ferner schien es von Interesse, die Leitfähigkeit von Luft in demselben Kondensator und unter den gleichen Umständen zu messen. Dabei ergab sich nun das unerwartete Resultat, daß es auch bei Luft von Atmosphärendruck in keinem Falle, bei Feldwerten bis zu 5000 Volt/cm hinauf, gelang, vollständige

Tabelle VII. Petroläther.  
Elektrodenabstand 2 mm.

Volt Feld in cm	100	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	$\alpha$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{\alpha} \cdot 10^4$
Strom in Amp. $10^{-11}$	beob. 1,44	1,52	1,58	1,65	1,72	1,79	1,86	1,94	1,51	1,43	0,947
ber.	—	—	1,56	1,65	1,72	1,80	1,87	1,94			

Tabelle VIII. Absorptionsmessungen.  
Die erste Kolonne gibt den Inhalt des Absorptionsrotes an.

Volt Feld in cm	500	1000	1500	2000	2500	3000	$\alpha$	$c \cdot 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{\alpha} \cdot 10^4$
Luft Strom in Amp. $10^{-11}$	beob. 1,05	1,12	1,16	1,21	1,26	1,31	1,018	0,978	0,957
ber.	1,07	1,12	1,17	1,22	1,26	1,31			
Petroläther Strom in Amp. $10^{-11}$	beob. 0,942	1,00	1,05	1,09	1,13	1,17	0,915	0,867	0,948
ber.	0,958	1,00	1,05	1,09	1,13	1,17			
Tetrachlor- kohlenstoff Strom in Amp. $10^{-11}$	beob. 0,809	0,851	0,895	0,931	0,974	1,01	0,780	0,767	0,984
ber.	0,818	0,857	0,895	0,933	0,972	1,01			
Schwefel- kohlenstoff Strom in Amp. $10^{-11}$	beob. 0,857	0,905	0,942	0,980	1,02	1,05	0,825	0,767	0,930
ber.	0,868	0,902	0,940	0,978	1,02	1,06			
Benzol Strom in Amp. $10^{-11}$	beob. 0,910	0,958	1,00	1,04	1,07	1,11	0,880	0,783	0,890
ber.	0,919	0,956	0,997	1,04	1,08	1,12			

Sättigung zu erzielen. Über die Ursache dieser Erscheinung und über die Frage, inwieweit sie mit der ähnlichen Beobachtung bei Flüssigkeiten vergleichbar ist, sind noch Versuche im Gange. Es mag hier nur erwähnt werden, daß bei einem Plattenabstand von 2 mm der in Luft von Atmosphärendruck beobachtete Ionisationsstrom 14 mal kleiner ist, als der im Petroläther bei gleicher Strahlungsintensität.

Im folgenden soll nun noch auf die Bedeutung der Konstanten  $k$  etwas näher eingegangen werden. Ohne an dieser Stelle eine Hypothese über den Mechanismus der Stromleitung machen zu müssen, kann man die Größe  $k$  als Maß für die Leitfähigkeit eines flüssigen Isolators bei Bestrahlung ansprechen, da ja der experimentelle Befund ergeben hat, daß der Strom für gegebenes  $J$ ,  $d$  und  $e$  der Größe  $k$  proportional ist (vgl. Formel 4). Im Sinne der an Gasen gewonnenen Anschauungen würde man sagen: die Konstanten  $k$  sind der Zahl der Ionen proportional, welche in gleichen Massen verschiedener Substanzen durch die Strahlung erzeugt werden. — Man sieht aus Tab. VI ohne weiteres, daß die Konstanten  $k$  in keiner einfachen Beziehung zur Dichte stehen, und es erhebt sich die Frage, wie sich die Substanzen, deren Ionisation hier gemessen wurde, hinsichtlich ihrer Absorption für Radiumstrahlen verhalten.

Um diesen Punkt aufzuklären, wurde eine Reihe von Absorptionsmessungen ausgeführt, indem zwischen Strahlungsquelle und Ionisationskammer eine absorbierende Schicht von bekannter Dicke geschaltet wurde. Als Ionisationskammer diente derselbe Kondensator wie zu den bisherigen Versuchen, und zwar wurde er mit Petroläther, nicht mit Luft, beschickt, um bequemere Meßbarkeit der Ionisation zu erzielen. Zwischen den Kondensator und das Radium wurde ein Absorptionstrog aus Messing gebracht, der gerade eine Schicht von 40 mm Dicke faßte. Es wurde nun der Strom im Kondensator gemessen, wenn das Absorptionsgefäß erst mit Luft und dann mit den zu messenden Flüssigkeiten gefüllt war. Die Mittel von zwei bis vier Messungsreihen für jede Substanz sind in der vorstehenden Tab. VIII vermerkt.

Aus der Tabelle ergibt sich zunächst wieder das lineare Ansteigen des Stromes mit dem Potential oberhalb 500 Volt/cm;

die Quotienten  $c/a = r$  sind wohl als konstant anzusprechen, und es bestätigt sich so ihre Unabhängigkeit von der Strahlungsintensität. Bildet man nun die Differenz der Konstanten  $a$  für Luft und für eine beliebige Substanz, so ist diese Differenz ein Maß für die von 40 mm der betreffenden Substanz absorbierte Strahlungsmenge. Man findet diese Differenzen unter der Bezeichnung  $L$  in der folgenden Tab. IX vermerkt; aus diesen Größen ließen sich auf Grund eines Exponentialgesetzes die Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen Substanzen berechnen, aber da die Schwächung der Strahlung im Höchsfalle nur 23 Proz. beträgt, kann man die Größen  $L$  selbst als Maß für die Absorption der Flüssigkeiten ansehen, und dieses mit um so besserem Rechte, als das exponentielle Absorptionsgesetz für  $\gamma$ -Strahlen nicht erwiesen ist. In der Tabelle findet man außer den Größen  $L$  die Dichten  $\delta$  und die Quotienten  $L/\delta$  vermerkt. Die letzteren sind konstant, und man kann also folgern, daß die Absorption proportional der Dichte erfolgt.

Tabelle IX.

Substanz	$L$	$\delta$	$L/\delta$
Petroläther . . . . .	0,103	0,681	1,51
Tetrachlorkohlenstoff .	0,238	1,587	1,50
Schwefelkohlenstoff .	0,193	1,265	1,53
Benzol . . . . .	0,138	0,881	1,57

Aus dieser Proportionalität folgt nun, daß die Konstanten  $k$  nicht nur auf gleiche Massen bezogen sind, sondern damit zugleich auf gleiche absorbierte Beträge der Strahlungsenergie; man kann die Konstanten  $k$  demnach als „spezifische Ionisationen“ der betreffenden Flüssigkeiten für durchdringende Strahlung ansprechen. Die spezifische Ionisation ist der Ionenzahl proportional, welche von gleichen absorbierten Mengen in verschiedenen Substanzen erzeugt wird. Würde also eine bestimmte Strahlung vollständig absorbiert, so müßten die resultierenden Ionisationen den  $k$  proportional sein. Dieses bestätigt sich an der Sekundärstrahlung  $q'$ , denn diese hatte sich oben proportional  $k$  ergeben.

Es findet sich also hier ein Verhalten wieder, wie es neuerdings Bragg<sup>1)</sup> für die Ionisation von Gasen und Dämpfen durch  $\alpha$ -Strahlen gefunden hat. Nach Bragg ist nämlich der Quotient von absorbierter Strahlungsenergie zu erzeugter Ionisation eine Konstante, welche für verschiedene Substanzen merkbar verschiedene Werte annimmt. Während aber Braggs „spezifische Ionisationen“ für Gase nur im Verhältnis 0,96:1,37 variieren, zeigen sich bei den hier untersuchten flüssigen Isolatoren viel größere Verschiedenheiten. Bragg hat auch die hier studierten Substanzen als Dämpfe in ihrem Verhalten gegen  $\alpha$ -Strahlen untersucht, aber nur unbedeutende Differenzen der Konstanten  $k$  gefunden (l. c.). Berücksichtigt man aber, daß die Ionisation von Luft durch  $\gamma$ -Strahlen (und Sekundärstrahlen) nur 14 mal kleiner ist als die von Petroläther, obgleich doch die Absorption gegen die in der Flüssigkeit völlig zu vernachlässigen ist, so ergibt sich, daß man aus dem Verhalten von Gasen nicht ohne weiteres auf das von Flüssigkeiten schließen darf.

Aus der Verschiedenheit der Konstanten  $k$  wird man nun entweder schließen müssen, daß die Erzeugung eines Ions in verschiedenen Flüssigkeiten einen verschiedenen Aufwand von Energie kostet; oder, wenn man sich der wahrscheinlicheren Hypothese anschließt, daß die Primärstrahlen nur auslösend wirken, wird man annehmen können, daß verschiedene Substanzen in verschiedenem Maße die Eigenschaft haben, Sekundärstrahlen zu emittieren und so indirekt Ionisation hervorzurufen.

Bragg hat in der zitierten Arbeit eine Beziehung zwischen der spezifischen Ionisation  $k$  und molekularen Eigenschaften, so dem Molekularvolum und der Molekularrefraktion, statuiert, was um so auffallender ist, als die genannten physikalischen Größen Eigenschaften des flüssigen Moleküls wiedergeben. Ähnliche Beziehungen lassen sich für die hier gefundenen Größen  $k$  nicht aufstellen; doch sind die untersuchten Substanzen wohl nicht zahlreich genug, um aus den gefundenen Werten gesetzmäßige Beziehungen mit anderen physikalischen Eigenschaften abzuleiten oder zu widerlegen.

---

1) W. H. Bragg, Phil. Mag. 13. p. 333. 1907.



Zur Geschichte der hier untersuchten Eigenschaft flüssiger Isolatoren, muß bemerkt werden, daß Curie, der die Eigenschaft entdeckte, gleich in der ersten Veröffentlichung Messungen an verschiedenen Substanzen mitteilte.<sup>1)</sup> Curies Zahlen beziehen sich auf gleiche Schichtdicken und ergeben im wesentlichen dieselbe Reihenfolge (es verhalten sich die Ionisationen in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol wie 15:8:20:4); nur die Ordnung von Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff ist vertauscht; aber Curies Zahlen sind mit den hier erhaltenen nicht direkt vergleichbar, weil Curies Zahlen für solche Potentialwerte gelten, bei denen der Strom noch proportional dem Felde wächst.

Auch Righi<sup>2)</sup> hat vergleichende Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten ausgeführt, und glaubt einen Widerspruch seiner Versuche mit denen Curies darin zu sehen, daß nach seinen eigenen Versuchen die fragliche Einwirkung bei Vaselinöl viel stärker ist als bei Schwefelkohlenstoff, während bei Curie die Sache umgekehrt liegt. Dieser Widerspruch klärt sich jedoch leicht auf; denn Curie mißt, wie das hier auch geschehen ist, die absolute Zunahme des Stromes bei Bestrahlung, während Righi die relative Widerstandsänderung mißt. In Righis Experimenten sind also die Eigenleitfähigkeiten implizite enthalten, und diese können um viele Zehnerpotenzen schwanken. Daß Righi nicht sehr reine Präparate benutzt hat, folgt schon aus seiner Angabe, daß bei einer Probe Petroläther der Widerstand der Flüssigkeit um ein Sechstel seines Wertes verringert wurde.

Zum Schluß soll nun noch der Versuch unternommen werden, eine Hypothese aufzustellen, welche geeignet scheint, den Mechanismus der Stromleitung in bestrahlten flüssigen Isolatoren zu veranschaulichen und insbesondere die hier beobachtete Beziehung zwischen Strom und Potential zu erklären. Es wurde schon in der früheren Arbeit darauf hingewiesen, daß man genötigt ist, die Existenz von Elektrizitätsträgern entweder von zweierlei Art oder von zweierlei Herkunft anzunehmen. Man kann erstens die Hypothese aufstellen, daß

1) P. Curie, Compt. rend. 134. p. 420. 1902.

2) A. Righi, Physik. Zeitschr. 6. p. 377. 1905.

der bei Potentialgefällen von mehr als 1000 Volt/cm zur Beobachtung gelangende Strom tatsächlich schon gesättigt ist; d. h., daß für einen gegebenen Feldwert alle pro Zeiteinheit gebildeten Ionen zu den Elektroden gelangen, bevor sie sich neutralisieren können. Dann muß man natürlich weiter annehmen, daß durch das Feld entweder an sich oder unter Mitwirkung der primär gebildeten Ionen weitere Elektrizitätsträger entstehen, weil sonst ein Ansteigen des Stromes mit dem Potential oberhalb der genannten Grenze unmöglich wäre. Man käme also zu einer Hypothese, welche der Annahme einer „Ionisation durch Stoß“ ähnlich wäre; nun ist ein solcher Vorgang in Flüssigkeiten an sich unwahrscheinlich, noch dazu in Feldern, bei denen die Ionisation durch Stoß selbst in Gasen von Atmosphärendruck sich der Beobachtung entzieht. Ferner würde eine solche Hypothese ein stärkeres als lineares Anwachsen des Stromes, sowohl mit dem Potential wie mit dem Plattenabstand, verlangen.

Läßt man also diese Hypothese als unwahrscheinlich beiseite, so bleibt die zweite Möglichkeit, daß der zur Beobachtung gelangende Strom auch bei den höchsten erreichten Feldwerten ungesättigt ist, d. h., daß im Inneren der Flüssigkeit mehr Ionen vorhanden sind, als zum Elektrizitätstransport herangezogen werden. In diesem Falle wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß es in der Flüssigkeit Elektrizitätsträger von zweierlei Art (abgesehen vom Vorzeichen!) geben muß, erstens leichtbewegliche, welche schon von einem Feld von etwa 1000 Volt/cm vollständig aus dem Ionisationsraume entfernt werden, und zweitens träge Ionen, die auch bei den höchsten Feldern (bis etwa 7000 Volt/cm) keine Annäherung an Sättigung zeigen; und zwar müssen die Ionen der zweiten Art so zahlreich vorhanden sein, oder so schnell nachgebildet werden, daß der von ihnen getragene Strom proportional mit dem Felde wächst. Die Ionen der ersten Art nähern sich also in ihrem Verhalten den aus der Elektrizitätsleitung in Gasen bekannten Elektrizitätsträgern, während diejenigen der zweiten Art mehr elektrolytischen Ionen ähneln. Erstere wird man ohne weiteres als durch die Strahlung erzeugt ansehen dürfen, während man über die Herkunft der letzteren wieder zwei Hypothesen aufstellen kann. Man kann entweder an-

nehmen, daß auch sie erst von der Strahlung erzeugt werden, oder daß sie von der Flüssigkeit ohne Mitwirkung der Strahlen geliefert werden. Erstere Annahme, nach welcher die Strahlung außer der Abspaltung verhältnismäßig leicht beweglicher Ionen eine schwache elektrolytische Dissoziation im Medium hervorrufen würde, ist ungeeignet, die Zunahme auch des „Leitungsstromes“ mit dem Plattenabstand zu erklären. Es bleibt also die Hypothese, welche hier angenommen werden soll, daß die Träger des „Leitungsstromes“ von der Flüssigkeit an sich, ohne Mitwirkung der Strahlen gebildet werden, mögen sie nun von gelösten Verunreinigungen oder von einer geringen Eigen-dissoziation des Isolators herrühren.

Nun ist bei den oben beschriebenen Versuchen allerdings die Eigenleitfähigkeit der Flüssigkeiten berücksichtigt worden, aber auf Grund der stillschweigenden Voraussetzung, daß Ionisations- und Leitungsstrom sich gegenseitig nicht beeinflussen. Daß nun diese Voraussetzung keineswegs erfüllt zu sein braucht, geht vielleicht am deutlichsten aus der Erscheinung der „Aufladung“ hervor. Es wurde schon oben erwähnt, daß auch die reinsten flüssigen Isolatoren unabhängig von der anfänglichen Widerstandszunahme durch die „elektrolytische Reinigung“ beim Anlegen oder Verändern des Potentials sehr beträchtliche Leitfähigkeitsänderungen zeigen; und zwar sind es Leitfähigkeitsabnahmen beim Anlegen oder Erhöhen des Potentials und Zunahmen beim Erniedrigen des Potentials. Schon Warburg<sup>1)</sup> hat diese Erscheinung, allerdings an wesentlich besser leitenden Flüssigkeiten, eingehend studiert und auf Grund von Polarisationsvorgängen gedeutet.<sup>2)</sup> Man wird allgemein sagen können, daß die „Aufladung“ durch die Ausbildung freier Ladungen im Dielektrikum bedingt ist. Durch die Stromleitung bilden sich an den Elektroden Schichten freier Ladungen aus, welche dem Nachrücken weiterer Ionen entgegenwirken und so den Widerstand heraufsetzen. Im stationären Zustand ist die Verteilung des Potentialgefälles nicht mehr homogen, sondern dieses ist in der Nachbarschaft

1) E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 396. 1895.

2) Man vgl. auch die eingehende Darstellung in der gerade erschienenen Arbeit von E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. 24. p. 711. 1907. Dasselbst auch die Literatur.

der Elektroden sehr steil und nur im mittleren Teile konstant; für die Leitfähigkeit kommt, wenn die Schichten freier Ladung schmal sind, wesentlich der Wert im mittleren, homogenen Teile in Betracht.

Wird nun über einen solchen Zustand eine konstante Volumionisation gedeckt, so hat diese zur Folge, daß die bestehenden Differenzen der Feldstärke zum Teil ausgeglichen werden: es bildet sich ein neuer stationärer Zustand mit ganz anderer Feldverteilung aus. Ist insbesondere, wie es bei Auftreten einer Sekundärstrahlung immer der Fall ist, die Intensität der überlagerten Ionisation in der Nähe der Elektrode stärker als im Innern der Flüssigkeit, so wird der Potentialfall an den Elektroden auch relativ stärker herabgesetzt. Die Bestrahlung hat also nicht nur das Auftreten einer ganz neuen Art von Elektrizitätsträgern in ganz bestimmter Zahl zur Folge, sondern sie stellt auch die Eigenleitfähigkeit der Flüssigkeit in einem größeren Betrage wieder her, indem sie gewissermaßen als Depolarisator wirkt. Der Endzustand hängt dann in komplizierter Weise von Zahl und Beweglichkeit der beiden Ionengattungen ab.

Durch das hier charakterisierte Verhalten ist es nun möglich, die beobachteten Gesetzmäßigkeiten in ihren wesentlichen Zügen zu erklären. Nimmt man zur ersten, orientierenden Übersicht an, die Feldverteilung im stationären Zustande des nicht bestrahlten Isolators sei gegeben durch Doppelschichten von dem Moment  $\sigma$  an den Elektroden und durch einen homogenen Teil zwischen den beiden Doppelschichten, so wird man folgern müssen, daß  $\sigma$  sowohl der Potentialdifferenz an den beiden Elektroden, wie dem Elektrodenabstand proportional ist, weil sonst nicht der experimentelle Befund zu erklären wäre, daß die Eigenleitfähigkeit des Isolators dem Ohmschen Gesetz gehorcht. ( $\sigma$  braucht übrigens nicht an beiden Elektroden gleich zu sein, und ist es sicher nicht in den Fällen, in denen unipolare Leitfähigkeit beobachtet wurde.) Macht man nun weiter die plausible Annahme, daß die Strahlung das Moment der Doppelschichten um einen Betrag heruntersetzt, welcher sowohl der Intensität der Strahlung, wie dem Moment der Doppelschicht proportional ist, so ergibt sich die experimentell gefundene Beziehung, daß der hinzukommende

„Leitungsstrom“ dem Potential, dem Plattenabstand und der Intensität der Strahlung proportional ist. — Diese Überlegung will natürlich nicht mehr sein, als eine erste rohe Annäherung.

Wichtiger ist, daß sich aus der hier aufgestellten Hypothese über den Mechanismus der Stromleitung Folgerungen ziehen lassen, welche experimentell geprüft werden können. Da nämlich die hier zur Erklärung herangezogene „Aufladung“ endliche Zeit erfordert, so wird man schließen müssen, daß auch die Ausbildung des stationären Zustandes vom Moment der Bestrahlung an endliche, und zwar meßbare Zeit erfordert; in den ersten Momenten nach der Bestrahlung wird ein Teil der neu hinzukommenden Ionisation zur teilweisen Zerstörung der freien Ladungen an den Elektroden aufgebraucht werden, und der maximale Betrag kann erst zur Geltung kommen, wenn der neue stationäre Zustand erreicht ist. Man wird also ein Ansteigen der Leitfähigkeit unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung erwarten. Umgekehrt befindet sich das Dielektrikum nach Aufhören der Bestrahlung nicht mehr im Zustande vollständiger Aufladung, seine Leitfähigkeit wird zunächst zu groß sein, und erst langsam den Minimalwert wieder annehmen.

Beide Erscheinungen ließen sich nun in der Tat nachweisen. Bei den oben beschriebenen Messungen hatten sie sich allerdings niemals störend bemerkbar gemacht; aber es ließ sich vermuten, daß bei den großen Werten der Feldstärke und den kleinen Plattenabständen, welche zur Anwendung kamen, die fragliche Wirkung in so kurzen Zeiten vorüber ist, daß sie sich der Wahrnehmung entzieht. Bei einem Plattenabstand von 9 mm war der Effekt jedoch schon deutlich wahrnehmbar, und zwar auch bei Feldstärken von über 1000 Volt/cm und auch bei solchen Proben von Petroläther, die im Zustande gesättigter Aufladung keine merkliche Leitfähigkeit besaßen. Besonders deutlich war die Erscheinung bei einem Zylinderkondensator, bei dem der innere Zylinder ein Draht von 1 mm Durchmesser und der äußere 40 mm weit war; in diesem Kondensator dauerte auch die anfängliche Aufladung der Dielektrika entsprechend länger als in dem Plattenkondensator. Je ein Versuch bei 400 Volt Potentialdifferenz mit jeder der vier

untersuchten Flüssigkeiten ist in folgendem Diagramm wiedergegeben. (Fig. 3.)

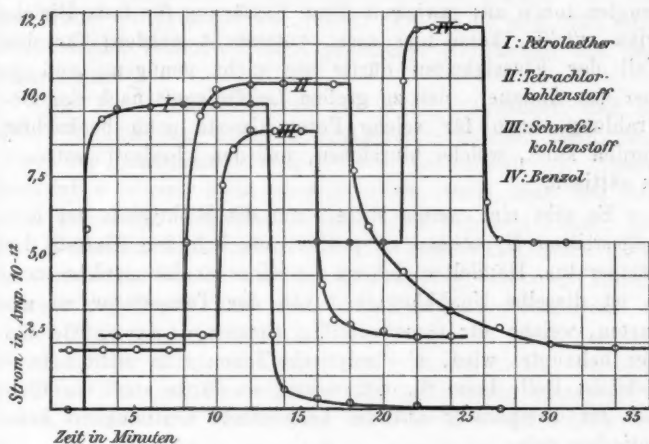


Fig. 3.

Man sieht, daß in allen Fällen der Gleichgewichtszustand nach Hinzubringen der Strahlungsquelle schneller erreicht wird, als nach Entfernen derselben. Das ist auch vorausszusehen, weil im ersteren Falle hauptsächlich die schneller beweglichen „Strahlungsionen“, im letzteren Falle nur die langsameren „Leitungsionen“ in Betracht kommen. Außerdem sind die Zeiten, die bis zur Erreichung des stationären Zustandes vergehen, bei den verschiedenen Substanzen beträchtlich verschieden, z. B. beim Tetrachlorkohlenstoff viel größer als beim Benzol. Beim Benzol sind sie am kürzesten; vielleicht läßt sich das so deuten, daß die Feldverteilung im nicht bestrahlten Benzol der Homogenität am nächsten kommt; in Übereinstimmung mit dieser Auffassung ist die relative Sättigung beim Benzol am größten. Eine der hier beschriebenen analoge Erscheinung ist von Becker<sup>1)</sup> und Becquerel<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Radium auf feste Dielektrika, insbesondere Paraffin,

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 12. p. 124. 1903.

2) H. Becquerel, Compt. rend. 136. p. 1173. 1903.

beobachtet worden. Beide Autoren sehen als den Grund der Erscheinung die langsame Beweglichkeit der vom Radium erzeugten Ionen an; inwieweit diese Erklärung für feste Dielektrika zutrifft, kann hier nicht untersucht werden; für den Fall der Flüssigkeiten dürfte sie nicht genügen, weil ja hier das Andauern der zu großen Leitfähigkeit nach der Bestrahlung; auch für solche Potentialwerte noch beobachtet werden kann, welche hinreichen, um den „Ionisationsstrom“ zu sättigen.

Es gibt ein zweites Mittel, um die Richtigkeit der hier aufgestellten Hypothese zu prüfen: nämlich den Einfluß der Temperatur. Handelt es sich um ein reines Strahlungsphänomen, so ist dieselbe Unabhängigkeit von der Temperatur zu erwarten, welche für Gase zutrifft. Spielen dagegen, wie das hier behauptet wird, elektrolytische Ionen eine nicht nebensächliche Rolle beim Stromtransport, so dürfte auch ein Einfluß der Temperatur auf die beobachtete Leitfähigkeit konstatierbar sein.

Die Ergebnisse einiger Temperaturversuche sind in der folgenden Tab. X zusammengestellt.

Tabelle X.

## Petroläther.

Elektrodenabstand: 2 mm.

Temperatur	$a$	$c \times 10^4$	$r \cdot 10^4 = \frac{c}{a} 10^4$
0°	1,69	1,54	0,912
20°	2,08	1,48	0,712
30°	2,23	1,22	0,548
40°	2,45	1,11	0,453

Zu diesen Versuchen wurde ein Kondensator mit vertikal gestellten Platten von 2 mm Abstand benutzt; die isolierte, mit Schutzring versehene Elektrode hatte 40 mm Durchmesser, und der Kondensator war in einen Thermostaten eingebaut. Die Eigenleitfähigkeit des zur Verwendung gelangenden Petroläthers war bei allen Temperaturen zu vernachlässigen. Die



Konstanten  $a$ ,  $c$  und  $r$  sind in derselben Weise aus den Versuchen abgeleitet und in denselben Einheiten gegeben, wie bei den früher mitgeteilten Versuchen. Es ergibt sich nun eine beträchtliche Veränderlichkeit sämtlicher Konstanten mit der Temperatur.

Aus der Veränderlichkeit von  $a$  folgt zunächst, daß es sich hier nicht um einen Sättigungsstrom handeln kann, wie er von der Elektrizitätsleitung in Gasen her bekannt ist. Dieses Resultat erscheint nicht verwunderlich, wenn man von der oben gemachten Annahme ausgeht, daß zweierlei Träger für den Elektrizitätstransport in Betracht kommen. Danach ist  $a$  der maximale Betrag der durch Strahlung erzeugten Ionen, welcher auf Grund einer anderweitig bestehenden Feldverteilung zu den Elektroden gelangen kann,  $a$  hängt also nicht nur von der Zahl der durch Strahlung erzeugten Ionen ab, sondern auch von Zahl und Beweglichkeit der anderweitig bestehenden Ionen, also von der Temperatur, wenn letztere elektrolytischer Art sind. Man kann das auch so ausdrücken: der von den „Strahlungsionen“ herrührende Stromanteil ist oberhalb eines gewissen Feldwertes insofern gesättigt, als kein Verlust von Strahlungsionen durch Wiedervereinigung untereinander stattfindet, aber eine Vereinigung der Strahlungsionen mit den Ionen zweiter Art läßt sich durch keinen Feldwert verhindern.

Aus der Tab. X ergibt sich ferner, daß sich die Konstanten  $a$  und  $c$  in entgegengesetztem Sinne verändern. Auch dieses Resultat war auf Grund der skizzierten Hypothese vorauszusehen. Je mehr von den Strahlungsionen dazu verbraucht werden, die von den elektrolytischen Ionen gebildeten freien Ladungen zu neutralisieren („den Elektrolyten zu depolarisieren“), desto größer ist der scheinbar erzeugte Leitungsstrom  $c$  und desto kleiner die Konstante  $a$ . Je homogener also die Feldverteilung im nicht bestrahlten Isolator für eine bestimmte Temperatur ist, desto größer wird  $a$ , und desto kleiner wird  $c$  ausfallen.

Nach allem scheint die aufgestellte Hypothese geeignet, die beobachteten Erscheinungen zu erklären, doch wäre es verfrüht, dieselbe rechnerisch in Einzelheiten zu verfolgen (so weit die Kompliziertheit des Problems das überhaupt zuläßt),



bevor nicht durch Messung des Potentialabfalles zwischen den Elektroden und womöglich der Ionenbeweglichkeiten eine zuverlässige Grundlage gewonnen ist.

Die beschriebenen Versuche wurden im theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Des Coudres für die Förderung zu danken, die er der Untersuchung in jeder Beziehung zuteil werden ließ.

Leipzig, Dezember 1907.

(Eingegangen 24. Dezember 1907).

**6. Über den Austritt  
negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen  
und aus glühendem Calciumoxyd<sup>1)</sup>;  
von Fritz Deininger.**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen.)

**Einleitung.**

Auf die Eigenschaft *glühender Metalle*, die Luft ihrer Umgebung zum Leiter der Elektrizität zu machen, ist man schon vor etwa zweihundert Jahren aufmerksam geworden.<sup>2)</sup> Die damals beobachteten Erscheinungen waren jedoch viel zu kompliziert, als daß ihre Ursachen ohne weiteres hätten erkannt werden können. Bei den in neuerer Zeit angestellten Untersuchungen ist der komplizierende Einfluß des umgebenden Gases beseitigt. Der (galvanisch) geglühte Draht und das elektrische Feld befinden sich im Vakuum. Die unter diesen Umständen eintretenden Vorgänge lassen sich an der Hand der Elektronentheorie erklären. Man macht die grundlegende Annahme, daß die hohe Temperatur des Drahtes irgendwie Anlaß gibt zur Entstehung von negativen Elektronen.<sup>3)</sup> Ein Teil derselben wird durch das elektrische Feld vom Drahte fort zur positiven Elektrode hin bewegt und vermittelt so die Strömung durch das Vakuum. Bei gesteigerter Feldstärke wächst auch die Anzahl der in der Sekunde fortgeführten

1) Auszug aus einer Erlanger Inaugural-Dissertation. Die Ausführung der folgenden Versuche wurde wesentlich dadurch erleichtert, daß Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann zur Untersuchung der Erscheinungen in heißen Gasen in dankenswerter Weise von dem Elisabeth Thompson Fund Mittel zur Verfügung gestellt wurden; aus ihnen wurden einige der benutzten Apparate angeschafft.

2) Historische Übersicht in G. Wiedemann, *Lehre von der Elektrizität* 4. p. 864ff. 1885 und in J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases* p. 155.

3) Bestimmung von  $s/\mu$  für negative Ionen aus glühender Kohle. J. J. Thomson, *Phil. Mag.* (5) 48. p. 547. 1899.

Elektronen und wird schließlich so groß wie die Anzahl der in der gleichen Zeit entstehenden negativen Ionen. In diesem Falle ist das Stadium des Sättigungsstromes erreicht. Den Zusammenhang zwischen Sättigungsstrom und Temperatur leitet O. W. Richardson<sup>1)</sup> aus zwei weiteren Annahmen ab: 1. Im Metall sind negative Elektronen vorhanden, welche sich darin wie Moleküle eines idealen Gases verhalten. 2. An der Oberfläche des Metalles herrscht ein Potentialsprung, welcher die Elektronen am Entweichen aus dem Metall hindert. Bei der absoluten Temperatur  $\Theta$  mögen pro Sekunde  $N_\Theta$  Elektronen durch die Flächeneinheit des Drahtes treten. Die Dichte des Sättigungsstromes ist dann bei der genannten Temperatur in elektrostatischem Maße

$$(1) \quad C_\Theta = e \cdot N_\Theta.$$

Dabei bedeutet  $e$  die Ladung eines Elektrons in elektrostatischen Einheiten. Um den Zusammenhang zwischen Drahttemperatur und Sättigungsstrom zu erhalten, stellt man  $N_\Theta$  als Funktion von  $\Theta$  mittels des Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes dar. Die Gesamtzahl der im Einheitsvolumen des Metalles vorhandenen Elektronen sei gleich  $n$ , die Geschwindigkeitskomponenten seien  $u$ ,  $v$  und  $w$ , von denen  $u$  zur Metalloberfläche senkrecht sei. Dann ist die Anzahl  $N_{(u, v, w)}$  derjenigen Elektronen im Einheitsvolumen, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $u$  und  $u + du$ ,  $v$  und  $v + dv$ ,  $w$  und  $w + dw$  liegen,

$$N_{(u, v, w)} = n \left( \frac{m}{2\pi R \Theta} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2R\Theta} (u^2 + v^2 + w^2)} \cdot du \cdot dv \cdot dw.$$

$R$  bedeutet hierin die Gaskonstante für ein Elektron und  $m$  dessen Masse. Von diesen Elektronen treffen in der Sekunde  $u \cdot N_{(u, v, w)}$  auf die Flächeneinheit des Metalles; jedoch können nach der zweiten Annahme nur diejenigen Elektronen durch die Metalloberfläche treten, deren Bewegungsenergie in der Richtung von  $u$  größer ist als ein bestimmter Wert  $\Phi$ ; d. h. es muß

$$\frac{m u^2}{2} > \Phi \quad \text{oder} \quad u > \sqrt{\frac{2\Phi}{m}}$$

1) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. 11. p. 288. 1901.

sein. Somit ergibt die Summation für  $N_\Theta$  den Ausdruck:

$$(2) \quad N_\Theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} u \cdot n \left( \frac{m}{2\pi R \Theta} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2R\Theta}(u^2+v^2+w^2)} \cdot du \cdot dv \cdot dw.$$

Aus (1) und (2) ergibt sich für den Zusammenhang zwischen  $C_\Theta$  und  $\Theta$  die Gleichung

$$(3) \quad C_\Theta = s \cdot n \sqrt{\frac{R \Theta}{2 m \pi}} \cdot e^{-\Phi/R\Theta} = A \cdot \sqrt{\Theta} \cdot e^{-B/\Theta}.$$

$A$  und  $B$  sind konstante Größen. Um zu prüfen, ob experimentell gefundene Werte von  $C_\Theta$  und  $\Theta$  die Gleichung (3) befriedigen, hat Richardson dieselbe logarithmiert und so eine Gleichung von der Form

$$(4) \quad y = a - b x$$

erhalten, worin  $y = \log C_\Theta - \frac{1}{2} \log \Theta$ ;  $x = 1/\Theta$ ;  $a = \log A$  und  $b = B \log e$  ist. Die aus  $C_\Theta$  und  $\Theta$  berechneten Werte von  $x$  und  $y$  müssen nach Richardsons Theorie im Diagramm auf einer Geraden liegen. Richardson fand die aus seinen Voraussetzungen erhaltenen Folgerungen zunächst durch Experimente an glühendem Platin bestätigt. Weiter beobachtete er bei der Untersuchung von glühender Kohle<sup>1)</sup> dieselben charakteristischen Erscheinungen wie bei glühendem Platin. Doch war die Emission aus Kohle bedeutend stärker als bei jenem Metall.

A. Wehnelt<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß Platindraht, der auf seiner Oberfläche gewisse *Metalloxyde* trägt, in glühendem Zustand viel mehr Elektronen aussendet als reines Platin und als reine Kohle. Um den Einfluß verschiedener Metalloxyde auf die Ionenbildung qualitativ zu untersuchen, trug er sie auf Platin-kathoden auf und beurteilte nach der Erniedrigung des Kathodenfalles, die beim Glühen der einzelnen Kathoden eintrat, die Wirksamkeit der Metalloxyde. Als besonders wirksam erwiesen sich die Oxyde der Erdalkalimetalle Barium, Strontium und Calcium. Die Richardsonsche Formel wurde durch Wehnelts Untersuchung auch für oxydbedecktes Platin be-

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. 201. p. 518—532. 1903.

2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. 14. p. 425. 1904.

stätigt. Diese Versuchsergebnisse haben Wehnelt veranlaßt, die Fähigkeit zur Aussendung negativer Ionen allein den wirk-samen Metalloxyden zuzuschreiben. Die bei glühendem Platin und bei glühender Kohle auftretenden Erscheinungen würden nach Wehnelt auf noch vorhandene Verunreinigungen durch solche Oxyde zurückzuführen sein. Im Gegensatz hierzu ist nach Richardson die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die negativen Ionen aus dem Metall selbst stammen, und daß auf dessen Oberfläche vorhandenes wirksames Metalloxyd lediglich modifizierend auf das Austreten der negativen Ionen wirkt, insofern als es die oben mit  $\Phi$  bezeichnete Arbeit herabsetzt, welche ein Elektron beim Verlassen des Metalles leistet. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich verschiedene Metalle, die in reinem Zustand bezüglich ihrer Emissionsfähigkeit sich beträchtlich unterscheiden, mit ein und demselben wirksamen Oxyd bedeckt und untersucht und zwar Platin, Kohle, Tantal und Nickel sowohl bei fehlender als auch bei vorhandener Be-deckung mit Calciumoxyd.

#### Versuchsanordnung.

Die Anordnung des benutzten Rohres zeigt Fig. 1. Der Versuchsdraht *D* ist längs der Rohrachse angebracht und, um ihn leicht auswechseln zu können, durch Schrauben in den Klemmen *K, K* an den stromzuführenden Drähten *Z, Z* befestigt. Letztere bestehen aus je einer Anzahl von dünnen Kupferdrähten und werden durch je eine Glasröhre isoliert und versteift. Zur Messung der Temperatur des Drahtes sind in dessen Mitte die beiden (0,025 mm dicken) Drähte Pt und Pt-Rh eines Thermoelementes angelötet und führen, durch Glasröhren isoliert und gehalten, in der durch die Figur angegebenen Weise nach außen. Durch vier Doppellötungen und ebenso viele Einschmelzstellen ist das System, das Draht und Thermoelement enthält, im unteren Teil des Rohres befestigt. Im oberen Teil desselben ist koaxial zum Draht der Messing-zylinder *C* (3 cm Durchmesser) an einem in ihn seitlich eingeschraubten starken Draht *M* angebracht. Ein großer Schliff *S* sowie ein Längsspalt *N* am Messingzylinder ermöglichen es den unteren Teil des Rohres aus dem oberen und aus dem Messing-zylinder herauszunehmen, wenn das Auswechseln der Drähte,

das Bestreichen derselben mit Calciumnitrat (vgl. unten) oder das Anlöten des Thermoelementes nötig ist. Mit der Zeit der Benutzung des Rohres verliert die dem Spalt *N* gegenüberliegende Rohrwand infolge der Metallzerstäubung des Drahtes an Durchsichtigkeit und erschwert die Beobachtung des letzteren. Da in weiterer Entfernung vom Draht das Glas von niedergeschlagenem Metall frei bleibt, ist an entsprechender Stelle ein Tubus angeblasen mit einem kleineren Rohr *T*, dessen Achse dem Draht parallel ist. Auf diese Weise ist das An-

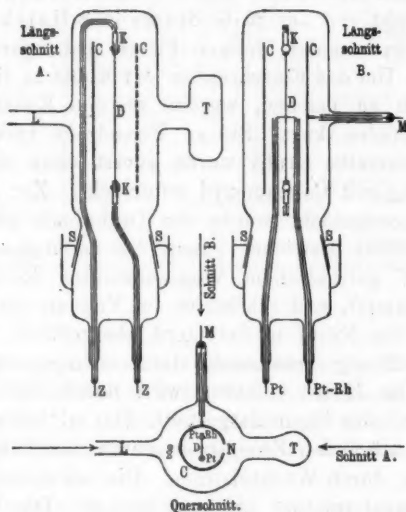


Fig. 1.

setzen eines Tubus mit aufge kitteter planparalleler Glasplatte umgangen. Überhaupt wurde das Kitten mit Siegellack oder Wasserglas völlig vermieden. Die Stromzuführung wurde durch eingeschmolzene Platindrähte vermittelt. Der Schliff *S* war durch Quecksilber gedichtet. Das Evakuieren des Rohres erfolgte durch eine ausschließlich mit Quecksilberabschlüssen versehene Sprengelsche *Fallstumpfe*. Alle Verbindungsröhren waren möglichst kurz und weit. Der Druck wurde durch ein MacLeod-Manometer gemessen, Nach dem Aus-

pumpen wurde der Draht längere Zeit bei gleichzeitig arbeitender Pumpe geglüht; es wurde schließlich erreicht, daß während der Versuche der Druck im Rohre unterhalb 0,001 mm gehalten werden konnte.

Die Dimensionen der untersuchten Drähte waren nur wenig verschieden (Platin 0,23 mm, Kohle 0,27 mm, Tantal und Nickel 0,25 mm Drahtdurchmesser; Länge der Drähte 9,5 cm, bei Kohle nur 9 cm). Aus den beobachteten Stromstärken wurden diejenigen für 1 qcm berechnet. Den Platin- und Nickeldraht erhielt ich von der Firma Heraeus in Hanau, den Tantaldraht von der A.-G. Siemens & Halske in Berlin, die Kohlefäden von der hiesigen Firma Reiniger, Gebbert und Schall. Um das Einschrauben der Kohle in die Klemmen *K*, *K* möglich zu machen, wurden an den Enden von 9 cm langen Kohlefäden kurze Stücke Eisendraht hart angelötet. Je ein und derselbe Draht wurde zuerst ohne und darnach bei Bedeckung mit Calciumoxyd untersucht. Zur Herstellung der Calciumoxydschicht wurde der Draht mit einer Lösung von Calciumnitrat bestrichen, dann das Lösungswasser durch mäßiges, auf galvanischem Weg bewirktes Erwärmen des Drahtes verdampft, und schließlich im Vakuum durch Glühen des Drahtes das Nitrat in das Oxyd übergeführt.

Die Fig. 2 zeigt schematisch die Anordnung der Versuchsschaltung. Die Heizvorrichtung wird durch den mit I. bezeichneten Teil der Figur dargestellt. Das Glühen des Drahtes erfolgte, um störenden Zweigstrom durch das Thermoelement zu vermeiden, durch Wechselstrom. Die sekundäre Spule des benutzten Transformators war gut isoliert. Die Vorrichtung zur Herstellung des elektrischen Feldes gibt Teil II der Figur. Strom aus der Erlanger Zentrale (positiver Pol auf + 220 Volt) geht durch den Wasserwiderstand *W* zur Erde. Im Wasser des Widerstandes ist durch eine Zugvorrichtung die Sonde *S*<sub>1</sub> verschiebbar, wodurch das Potential des Messingzylinders *C* zwischen 0 und + 220 Volt variiert werden kann, ohne daß dabei sprungweise Änderungen erfolgen.<sup>1)</sup> Der Draht *D* ist geerdet. Ein Präzisionsvoltmeter *V* zeigt die Potentialdifferenz zwischen *C* und *D* an. Zur Messung der Strömung

1) A. Wehnelt, l. c. p. 441.

zwischen *C* und *D* dient der in Fig. 2 durch Teil III dargestellte Apparat. Derselbe ist gut isoliert aufgestellt. Der Meßbereich der Vorrichtung hat eine sehr große Ausdehnung infolge der in weiten Grenzen regulierbaren Wider-

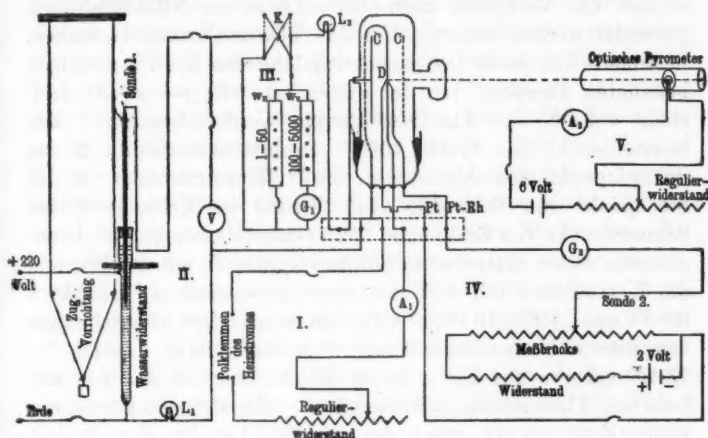


Fig. 2.

stände  $w_v$  und  $w_n$ , die dem Galvanometer  $G_1$  (Empfindlichkeit rund  $3,5 \cdot 10^{-8}$  Amp.) vor bzw. parallel geschaltet sind. Durch den Kommutator *K* kann zur Erzielung einer genauen Ablesung die Richtung des durch  $G_1$  gehenden Stromes umgekehrt werden.

Die Temperaturmessung wurde bei den endgültigen Versuchen mit einem Thermoelement aus Platin und Platin-Rhodium (10 Proz.) von 0,025 mm Drahtdurchmesser ausgeführt. Es gelang die Drahttemperaturen in den (acht) definitiven Versuchen mit einem und demselben Thermoelement zu messen. Das Anlöten desselben an den Draht *D* geschah nicht im Knallgasgebläse (— die Methode hätte beim Anlöten an Nickel, Kohle und Tantal versagt —) sondern in folgender Weise: Die beiden Drähte des Thermoelementes wurden zunächst möglichst nahe aneinander in der Mitte des Versuchsdrabtes irgendwie befestigt. Dann wurde ein kleiner Tropfen Platinchloridlösung an die betreffende Stelle gebracht, durch



mäßiges Erwärmen mittels elektrischen Stromes das Lösungswasser verdampft und schließlich im evakuierten Rohr durch Glühen des Drahtes das Platinchlorid in Platin übergeführt. Es gelang dies schon bei einer Drahttemperatur von  $1200^{\circ}$ , so daß das Verfahren auch beim Löten an Nickeldraht angewendet werden konnte. Um das Thermoelement zu eichen, bestimmte ich seine thermoelektromotorische Kraft bei einigen bekannten Temperaturen der ersten Lötstelle (— zweite Lötstelle auf  $0^{\circ}$  —). Als feste Punkte wurden benutzt 1. der Schmelzpunkt von Gold,  $1063^{\circ}$  (Drahtstückmethode); 2. der Schmelzpunkt von Aluminium,  $657^{\circ}$  (Tiegelmethode); 3. der Siedepunkt von Schwefel,  $444^{\circ}$  (Sieden im Kolben); 4. der Schmelzpunkt von Zink, nahe  $412^{\circ}$  (Tiegelmethode). Die beobachteten elektromotorischen Kräfte verglich ich mit den Werten, die L. Holborn und S. Valentier<sup>1)</sup> bei denselben Fixpunkten für Pt und Pt-Rh (10 Proz.) gefunden haben. Die Abweichungen von diesem Normalelement waren so sehr klein, daß ich die Eichungskurve aus der zitierten Abhandlung für das von mir benutzte Thermoelement verwendete. Die thermoelektromotorische Kraft wurde durch den im Teil IV der Fig. 2 dargestellten Apparat kompensiert. Die Vorrichtung war gut isoliert aufgestellt. Die Temperaturangaben, die ich bei kontrollierenden Versuchen durch ein optisches Pyrometer<sup>2)</sup> (Teil V der Fig. 2) erhielt, stimmten gut mit den durch Vorrichtung IV sich ergebenden Werten überein.

#### Die Versuche.

Die Versuche geben den Zusammenhang zwischen Spannung  $V$  und Stromstärke  $J$  sowie die Abhängigkeit der Sättigungsstromdichte  $A$  von der Drahttemperatur  $t$ , und zwar für Platin, Kohle, Tantal und Nickel bei fehlender und bei vorhandener Bedeckung mit Calciumoxyd. Die Daten für die mit Calciumoxyd bedeckten Drähte dürften von wesentlichen Fehlern frei sein. Dadurch, daß in diesen Versuchen nicht sehr hohe

1) L. Holborn und S. Valentier, Ann. d. Phys. 22. p. 27. 1907.

2) L. Holborn und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 11. p. 225.

Drahttemperaturen zur Anwendung kamen (nur bis  $1200^{\circ}\text{C.}$ ), wurde der störende Einfluß der Metallzerstäubung ausgeschaltet. Die vier Versuche wurden unter fast gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die chemische Reduktion des glühenden Calciumoxydes durch Kohlenwasserstoffe wurde verhindert, indem Fettschliffe und Siegellackkittungen vermieden wurden. Für nicht mit Calciumoxyd bedecktes Platin sind die angegebenen Werte vielleicht etwas zu groß, da in diesem Fall bei den hohen Drahttemperaturen (bis  $1520^{\circ}$ ) besonders starke Zerstäubung wahrgenommen wurde. Bei Tantal ohne Calciumoxyd wurde eine sehr starke Abnahme der Temperatur von der Mitte des Drahtes nach seinen Enden hin an der verschiedenen Helligkeit der betreffenden Stellen bemerkt. Die Daten für die Sättigungsströme dürften daher im genannten Fall etwas zu klein sein. Bei Nickel ohne Calciumoxyd erhielt ich bis zu der höchsten angewandten Drahttemperatur,  $1310^{\circ}\text{C.}$ , keinen Strom durch das Galvanometer angezeigt, d. h. es war  $J$  kleiner als  $10^{-8}$  Amp. Dabei betrug die Spannung zwischen  $C$  und  $D$  (Fig. 2) bis zu 220 Volt.<sup>1)</sup> In den folgenden Tabellen sind die Versuchsdaten enthalten.

Tabb. 1—7 geben den Zusammenhang zwischen Spannung  $V$  und Strom  $J$ .

Tabelle 1.

Platin ohne CaO.  $t = 1483^{\circ}\text{C.}$ 

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
150	193,4	15	193,4
120	193,4	10	162,6
90	193,4	8	130,1
60	193,4	5	68,4
40	193,4	2	24,0
30	193,4	0	0,0
20	193,4		

1) In einigen Vorversuchen erhielt ich bei durchschmelzenden Nickeldrähten momentan beträchtlichere Ströme (nahe  $5 \cdot 10^{-7}$  Amp.).

Tabelle 2.  
Platin mit CaO.  $t = 908^{\circ} \text{C.}$

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
120	87,3	30	87,3
110	89,0	25	85,6
100	89,0	20	84,5
90	89,0	15	83,9
80	87,3	10	73,6
70	87,3	8	70,0
60	89,0	5	40,1
50	89,0	2	5,1
40	90,7	0	0,0

Tabelle 3.  
Kohle ohne CaO.  $t = 1294^{\circ} \text{C.}$

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
180	208,1	40	209,0
140	208,1	30	208,1
130	208,1	25	206,2
120	208,1	20	202,6
110	208,1	15	186,2
100	204,4	12	167,9
90	204,4	10	122,3
80	208,1	5	54,7
70	211,7	3	23,7
60	209,0	0	0,0
50	209,0		

Tabelle 4.  
Kohle mit CaO.  $t = 912^{\circ} \text{C.}$

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
120	136,9	35	118,7
110	142,3	30	116,8
100	124,1	25	116,8
90	120,4	20	115,0
80	118,7	15	115,0
70	116,8	10	105,9
60	116,8	5	80,3
50	118,7	2	10,9
40	116,8	0	0,0

Tabelle 5.

Tantal ohne CaO.  $t = 1422^{\circ}\text{C}$ .

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
140	97,5	20	94,1
100	97,5	15	92,4
70	97,5	10	78,7
50	97,5	8	61,6
40	97,5	5	51,3
30	97,5	2	8,6
25	95,8	0	0,0

Tabelle 6.

Tantal mit CaO.  $t = 907^{\circ}\text{C}$ .

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
100	111,2	20	110,4
90	111,2	18	108,7
80	110,4	15	104,4
70	111,2	12	99,3
60	112,1	10	91,6
50	111,2	8	83,0
40	111,2	5	54,8
30	111,2	2	21,4
25	111,2	0	0,0

Tabelle 7.

Nickel mit CaO.  $t = 908^{\circ}\text{C}$ .

$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$V$ (Volt)	$J$ ( $10^{-8}$ Amp.)
120	85,6	20	85,6
90	85,6	15	80,4
70	85,6	10	73,6
50	85,6	8	61,6
40	85,6	5	46,2
30	85,6	2	20,5
25	85,6	0	0,0

Die Tab. 8—14 geben den Zusammenhang zwischen Drahttemperatur ( $t$ , absolut =  $\Theta$ ) und Sättigungsstromdichte ( $A$ , elektrostatisch =  $C$ ). Die beiden letzten Kolonnen dieser

Tabellen enthalten die Werte  $x = 10^4/\Theta$  und  $y = \log C - \frac{1}{2} \log \Theta$ , welche nach Richardson zur Prüfung der erwähnten Beziehung dienen.

Tabelle 8.  
Platin ohne CaO.

$t$ (C.)	$\Delta(10^{-8} \text{ Amp.})$	$x$	$y$	$t$ (C.)	$\Delta(10^{-8} \text{ Amp.})$	$x$	$y$
1519	486,0	5,58	2,54	1406	42,4	5,95	1,49
1508	423,3	5,61	2,48	1396	32,4	5,99	1,38
1498	360,7	5,65	2,41	1386	24,9	6,03	1,26
1487	297,9	5,68	2,33	1376	18,7	6,06	1,14
1477	243,1	5,71	2,24	1366	15,0	6,10	1,04
1467	180,3	5,75	2,11	1356	12,5	6,14	0,97
1456	129,7	5,78	1,97	1345	9,2	6,18	0,84
1446	104,7	5,82	1,88	1335	8,0	6,22	0,78
1436	81,0	5,85	1,77	1325	6,5	6,26	0,69
1426	64,8	5,89	1,67	1314	5,2	6,30	0,60
1416	49,4	5,92	1,56	1304	4,2	6,34	0,50

Tabelle 9.  
Platin mit CaO.

$t$ (C.)	$\Delta(10^{-8} \text{ Amp.})$	$x$	$y$	$t$ (C.)	$\Delta(10^{-8} \text{ Amp.})$	$x$	$y$
1198	192000,0	6,80	5,18	990	1320,0	7,92	3,05
1187	157000,0	6,85	5,09	979	941,0	7,99	2,90
1176	121000,0	6,90	4,98	968	674,0	8,06	2,76
1165	98700,0	6,95	4,89	957	502,0	8,13	2,63
1154	77200,0	7,01	4,79	946	345,0	8,20	2,47
1143	60700,0	7,06	4,68	935	259,0	8,28	2,35
1132	45500,0	7,12	4,56	924	189,0	8,35	2,22
1121	35400,0	7,17	4,45	912	135,0	8,44	2,07
1111	29100,0	7,23	4,37	901	94,7	8,52	1,92
1100	21900,0	7,28	4,25	890	69,8	8,60	1,79
1089	16800,0	7,34	4,14	879	44,9	8,68	1,60
1078	13300,0	7,40	4,03	867	29,9	8,77	1,42
1067	9690,0	7,46	3,90	855	19,9	8,86	1,25
1056	7400,0	7,52	3,78	844	12,5	8,95	1,05
1045	5610,0	7,59	3,67	832	9,0	9,05	0,91
1033	4200,0	7,66	3,54	821	5,0	9,14	0,66
1022	3230,0	7,72	3,43	809	3,5	9,24	0,50
1011	2260,0	7,79	3,28	798	2,5	9,34	0,36
1001	1820,0	7,85	3,18	785	1,5	9,45	0,14

Tabelle 10.  
Kohle ohne CaO.

$t$ (C.)	$d$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$	$t$ (C.)	$d$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$
1467	9940,0	5,75	3,85	1336	674,0	6,21	2,70
1460	8930,0	5,77	3,81	1332	621,0	6,23	2,67
1454	7760,0	5,79	3,75	1326	550,0	6,25	2,62
1445	6570,0	5,82	3,68	1319	468,0	6,28	2,55
1433	5030,0	5,86	3,57	1312	398,0	6,31	2,48
1424	4120,0	5,89	3,48	1304	334,0	6,34	2,40
1406	2950,0	5,95	3,34	1291	246,0	6,39	2,27
1390	2130,0	6,01	3,19	1280	193,0	6,44	2,17
1349	922,0	6,16	2,84	1265	134,0	6,50	2,01
1338	710,0	6,21	2,72	1250	95,1	6,57	1,86
1323	507,0	6,27	2,58	1224	51,6	6,68	1,60
1302	328,0	6,35	2,39	1202	31,1	6,78	1,39
1274	173,0	6,46	2,12	1175	16,3	6,91	1,11
1338	707,0	6,21	2,72	1148	8,6	7,04	0,84

Tabelle 11.  
Kohle mit CaO.

$t$ (C.)	$d$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$	$t$ (C.)	$d$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$
1184	239000,0	6,86	5,27	978	1070,0	7,99	2,96
1174	166000,0	6,91	5,12	967	790,0	8,06	2,83
1164	125000,0	6,96	4,99	956	537,0	8,14	2,66
1153	86100,0	7,01	4,83	945	402,0	8,21	2,54
1143	69100,0	7,06	4,74	934	283,0	8,29	2,39
1132	46100,0	7,12	4,57	923	209,0	8,36	2,26
1121	35200,0	7,17	4,45	912	151,0	8,44	2,12
1110	26800,0	7,23	4,33	901	109,0	8,52	1,98
1099	21100,0	7,29	4,23	890	78,9	8,60	1,84
1088	18400,0	7,35	4,18	878	51,6	8,69	1,66
1077	13700,0	7,41	4,05	866	34,9	8,78	1,49
1066	10500,0	7,47	3,94	856	22,9	8,86	1,31
1055	8190,0	7,53	3,83	844	15,8	8,95	1,15
1044	5990,0	7,59	3,69	832	9,6	9,05	0,94
1033	4510,0	7,66	3,57	820	5,7	9,15	0,72
1022	3580,0	7,72	3,48	809	3,3	9,24	0,48
1011	2760,0	7,79	3,36	798	1,9	9,34	0,24
1000	1940,0	7,86	3,21	787	1,2	9,43	0,04
989	1490,0	7,92	3,10				

Tabelle 12.

Tantal ohne CaO.

1 (C.)	$\Delta$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$	1 (C.)	$\Delta$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$
1573	1400,0	5,42	2,99	1379	58,3	6,05	1,63
1562	1210,0	5,45	2,93	1369	49,5	6,09	1,56
1552	1070,0	5,48	2,87	1358	42,7	6,13	1,50
1542	932,0	5,51	2,82	1348	38,5	6,17	1,46
1532	828,0	5,54	2,77	1338	33,5	6,21	1,40
1522	721,0	5,57	2,71	1328	29,4	6,25	1,34
1512	615,0	5,60	2,64	1318	26,1	6,28	1,29
1501	519,0	5,64	2,57	1307	20,6	6,33	1,19
1491	446,0	5,67	2,50	1297	17,0	6,37	1,11
1481	361,0	5,70	2,41	1287	14,7	6,41	1,05
1470	306,0	5,74	2,34	1276	11,9	6,45	0,96
1460	260,0	5,77	2,27	1265	9,2	6,50	0,85
1450	213,0	5,80	2,19	1254	7,8	6,55	0,78
1440	187,0	5,84	2,13	1243	6,0	6,60	0,66
1429	149,0	5,87	2,04	1232	4,6	6,64	0,55
1419	124,0	5,91	1,96	1221	3,7	6,69	0,45
1409	105,0	5,95	1,89	1210	3,2	6,74	0,40
1399	88,0	5,98	1,81	1200	2,3	6,79	0,25
1389	70,2	6,02	1,71				

Tabelle 13.

Tantal mit CaO.

1 (C.)	$\Delta$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$	1 (C.)	$\Delta$ ( $10^{-8}$ Amp.)	$x$	$y$
1196	154000,0	6,81	5,08	988	1640,0	7,93	3,14
1186	129000,0	6,85	5,00	977	1180,0	8,00	3,00
1175	109000,0	6,91	4,93	966	887,0	8,07	2,88
1164	93700,0	6,96	4,87	955	642,0	8,14	2,74
1153	75700,0	7,01	4,78	944	433,0	8,22	2,57
1141	55900,0	7,07	4,65	932	288,0	8,30	2,40
1130	45400,0	7,13	4,56	921	200,0	8,37	2,24
1120	37800,0	7,18	4,48	910	158,0	8,45	2,14
1110	29700,0	7,23	4,38	900	119,0	8,52	2,02
1099	24600,0	7,29	4,30	888	78,0	8,61	1,84
1088	19000,0	7,35	4,19	876	47,0	8,70	1,62
1077	15400,0	7,41	4,10	864	31,0	8,79	1,44
1066	11600,0	7,47	3,98	853	19,5	8,88	1,24
1055	9030,0	7,53	3,87	842	13,8	8,97	1,09
1044	6690,0	7,59	3,74	831	8,0	9,06	0,86
1032	5510,0	7,66	3,66	820	5,7	9,15	0,72
1020	3970,0	7,73	3,52	808	3,7	9,25	0,52
1009	3000,0	7,80	3,40	796	2,3	9,35	0,32
999	2370,0	7,86	3,30	784	1,4	9,46	0,10

Tabelle 14.  
Nickel mit CaO.

$t$ (C.)	$A(10^{-8} \text{ Amp.})$	$x$	$y$	$t$ (C.)	$A(10^{-8} \text{ Amp.})$	$x$	$y$
1198	157000,0	6,80	5,09	990	1260,0	7,92	3,03
1187	128000,0	6,85	5,00	979	831,0	7,99	2,85
1176	106000,0	6,90	4,92	968	577,0	8,06	2,69
1165	88500,0	6,95	4,84	957	539,0	8,13	2,66
1154	70300,0	7,01	4,75	946	356,0	8,20	2,49
1143	54500,0	7,06	4,64	935	215,0	8,28	2,27
1132	41400,0	7,12	4,52	924	183,0	8,35	2,20
1121	33800,0	7,17	4,43	912	132,0	8,44	2,06
1111	26400,0	7,23	4,33	901	83,5	8,52	1,86
1100	21000,0	7,28	4,23	890	58,7	8,60	1,71
1089	16300,0	7,34	4,12	879	43,6	8,68	1,59
1078	12300,0	7,40	4,00	867	30,3	8,77	1,43
1067	9150,0	7,46	3,87	855	22,9	8,86	1,31
1056	6940,0	7,52	3,76	844	15,1	8,95	1,13
1045	5340,0	7,59	3,64	832	10,1	9,05	0,96
1033	3980,0	7,66	3,52	821	7,3	9,14	0,82
1022	2940,0	7,72	3,39	809	5,0	9,24	0,66
1011	2240,0	7,79	3,27	798	3,2	9,34	0,47
1001	1660,0	7,85	3,14	785	2,3	9,45	0,33

Die folgenden Figg. 3—10 geben die Resultate der vorigen Tabellen graphisch wieder. Den Zusammenhang zwischen Spannung (Abszissen = Volt) und Stromstärke (Ordinaten =

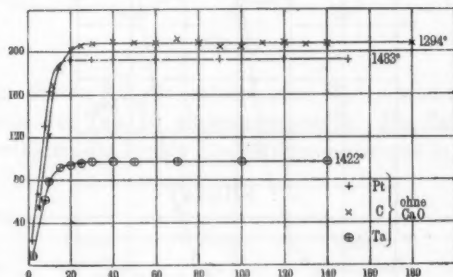


Fig. 3.

$10^{-8} \text{ Amp.}$ ) stellt Fig. 3 für die nicht mit Calciumoxyd bedeckten und Fig. 4 für die mit Calciumoxyd bedeckten Drähte



dar. Die Drahttemperaturen sind in den Figuren bei den einzelnen Kurven vermerkt. Man ersieht aus den Kurven, daß der Charakter der betrachteten Beziehung in den ver-

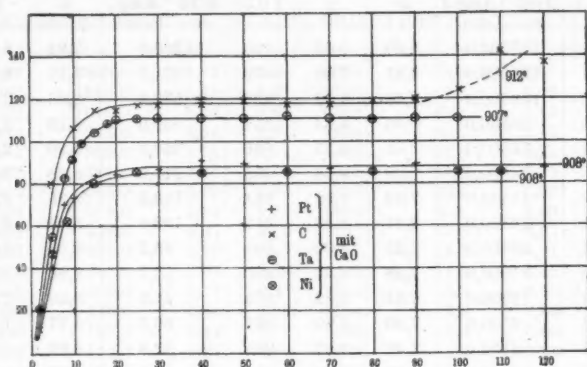


Fig. 4.

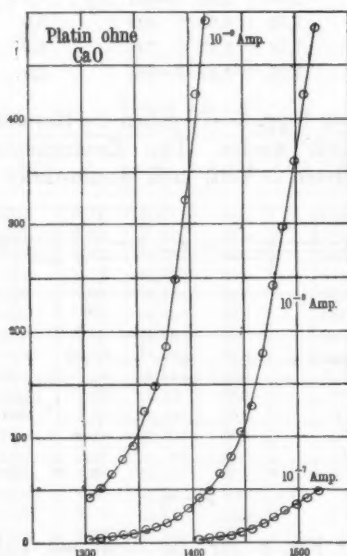


Fig. 5.

schiedenen Versuchen derselbe ist. Die Sättigung des Stromes wird überall zwischen 20 und 25 Volt erreicht.

Die Abhängigkeit des Sättigungsstromes (Ordinaten = Sättigungsstromdichte) von der Drahttemperatur (Abszissen = Temperatur in ° Celsius) wird für die nicht mit Calciumoxyd bedeckten Drähte durch die Figg. 5 (Platin), 6 (Kohle) und 7 (Tantal) dargestellt.

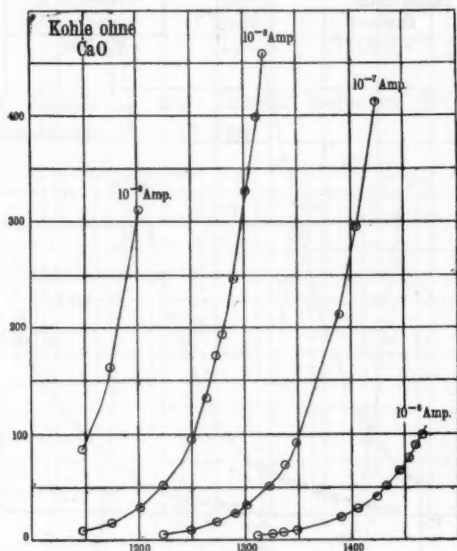


Fig. 6.

Einige diesen Kurven entnommene Werte sind zu besserer Übersicht in der Tab. 15 zusammengestellt. Die Zahlen in der Tabelle bedeuten die Dichte des Sättigungsstromes in  $10^{-8}$  Amp.

Tabelle 15.

Draht- temperatur	Platin ohne CaO	Kohle ohne CaO	Tantal ohne CaO	Nickel ohne CaO
1300°	4	300	20	< 1
1350	11	950	40	?
1400	35	2500	85	?
1450	110	7000	200	50?

Man ersieht aus dieser Tabelle und aus den letzten drei Figg. 5, 6 und 7, daß die Drähte aus verschiedenem Material, auf gleiche Temperatur gebracht, Sättigungsströme von beträchtlich verschiedener Stärke vermitteln. Auch unterscheiden sich die genannten Kurven (in Figg. 5, 6 und 7 in gleichem Maßstabe dargestellt!) durch ihren verschiedenartigen Verlauf.

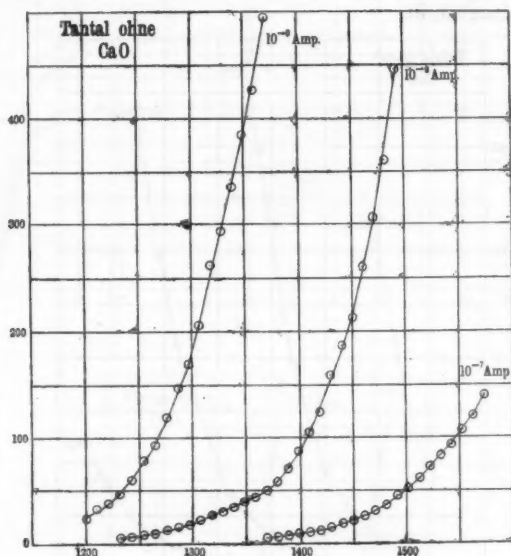


Fig. 7.

Die Fig. 8 gibt für die vier mit Calciumoxyd bedeckten Drähte den Zusammenhang zwischen Sättigungsstromdichte (Ordinaten) und Drahttemperatur (Abszissen = °C.). Tab. 16 stellt einige der Fig. 8 entnommene Werte vergleichend zusammen.

Tabelle 16.

Drahttemperatur	Platin mit CaO	Kohle mit CaO	Tantal mit CaO	Nickel mit CaO
800°	2,6	2,2	2,7	3,6
850	16,0	20,0	18,0	19,8
900	98,0	106,0	118,0	86,0

Tabelle 16 (Fortsetzung).

Draht- temperatur	Platin mit CaO	Kohle mit CaO	Tantal mit CaO	Nickel mit CaO
950°	410,0	460,0	560,0	400,0
1000	1800,0	2000,0	2200,0	1600,0
1050	6400,0	7200,0	8000,0	6200,0
1100	21000,0	20000,0	25000,0	21000,0
1150	73000,0	81000,0	71000,0	75000,0

Die Zahlen in der Tabelle bedeuten die Dichte des Sättigungsstromes in  $10^{-8}$  Amp.

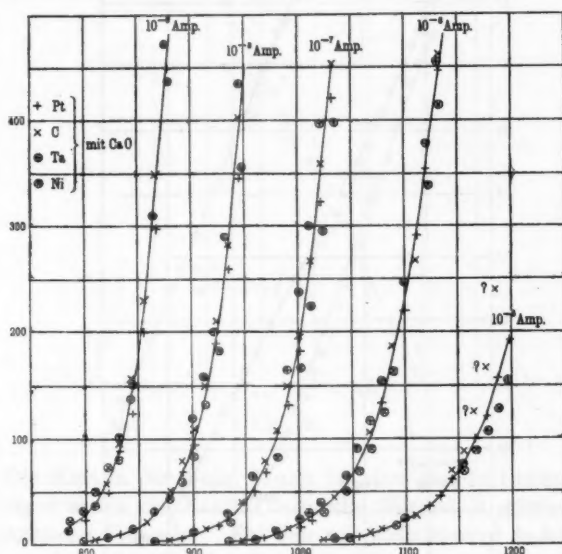


Fig. 8.

Aus den Tabbl. 15 und 16 sowie aus den vier letzten Figuren (5—8) ist ersichtlich, daß zur Erreichung einer bestimmten Sättigungsstromdichte viel niedrigere Drahttemperaturen hinreichen, wenn die Drähte mit Calciumoxyd bedeckt

sind, als wenn letzteres fehlt. Fig. 8 und Tab. 16 zeigen, daß gleichen Temperaturen der mit Calciumoxyd bedeckten Drähte gleiche Sättigungsstromdichten entsprechen, daß also

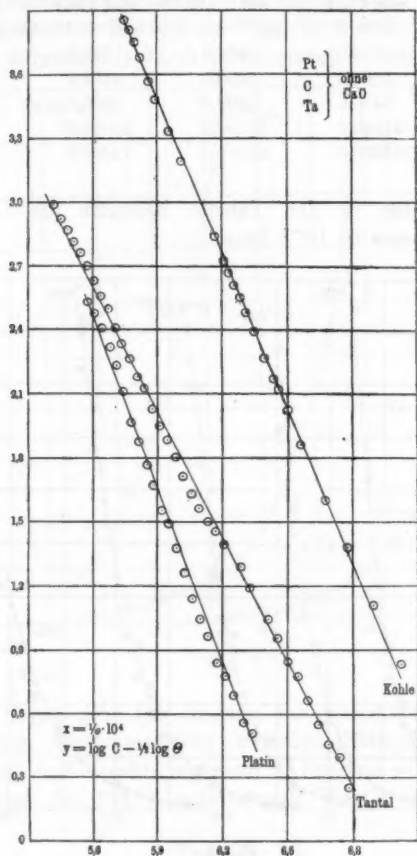


Fig. 9.

die vier Drähte trotz ihres verschiedenen Materiales bezüglich der Zahl der ausgesandten negativen Ionen sich nicht unterscheiden, wenn sie eine Schicht Calciumoxyd tragen. Den

Zusammenhang zwischen den Größen  $x = 10^4 / \Theta$  (Abszissen) und  $y = \log C - \frac{1}{2} \log \Theta$  (Ordinaten) stellen für Platin, Kohle und Tantal ohne Calciumoxyd die Kurven der Fig. 9 graphisch dar. Für Calciumoxyd tragenden Platin-, Kohle-, Tantal- und Nickeldraht wird diese Beziehung durch Fig. 10 gegeben.

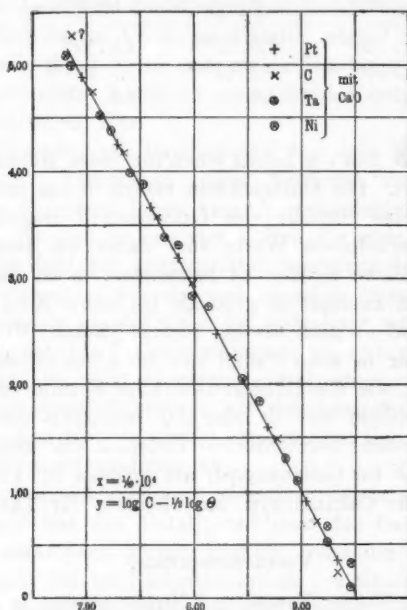


Fig. 10.

Die Kurven der Figg. 9 und 10 sind gerade Linien und bestätigen somit die Richardsonsche Formel (s. Einleitung) für sämtliche Versuche. Bei den mit Calciumoxyd bedeckten Drähten fallen die Geraden in eine einzige zusammen, während die Geraden für nicht mit Calciumoxyd bedeckten Platin-, Kohle- und Tantaldräht verschiedene Lage einnehmen. Aus den Konstanten der in den beiden letzten Figuren gezeichneten Geraden lassen sich die Werte von  $n$  d. i. der Zahl der negativen Ionen im Einheitsvolumen des Metalles,  $\Phi$  d. i. die Arbeit, die ein Ion beim Verlassen des Metalles leistet, und

$\delta\varphi$  d. i. der Potentialsprung an der Metalloberfläche, berechnen. Tabelle 17<sup>1)</sup> stellt diese Werte zusammen.

Tabelle 17.

	Platin	Kohle	Tantal	CaO (Mittel)
$n$	$5,1 \cdot 10^{21}$	$7,8 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{22}$
$\Phi$ (erg)	$10,3 \cdot 10^{-12}$	$9,2 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$	$7,3 \cdot 10^{-12}$
$\delta\varphi$ (Volt)	5,1	4,6	3,7	3,6

$n$  sowie  $\Phi$  und  $\delta\varphi$  haben einen für jedes Metall charakteristischen Wert. Die Unterschiede verschwinden jedoch, wenn die Metalle eine Schicht von Calciumoxyd tragen. Die in diesem Fall erhaltenen Werte sind daher als dem Calciumoxyd eigentümliche Größen zu betrachten.  $n$  ist bei Calciumoxyd nur rund zweimal so groß als bei reiner Kohle, dagegen rund 10000 mal so groß als bei reinem Tantal.  $\Phi$  und ebenso  $\delta\varphi$  ist zwar in allen Fällen von derselben Größenordnung, jedoch haben, wie die Richardsonsche Formel zeigt, kleine Größenunterschiede von  $\Phi$  oder  $\delta\varphi$  bezüglich der Zahl der emittierten Ionen beträchtliche Unterschiede zufolge. Am kleinsten ist  $\Phi$  für Calciumoxyd, am größten für Platin.  $n$  ist am größten für Calciumoxyd, am kleinsten für Tantal.

#### Versuchsergebnisse.

1. Platin, Kohle, Tantal und Nickel senden in glühendem Zustand bei fehlender und bei vorhandener Bedeckung mit Calciumoxyd negative Ionen aus. Die Beziehung zwischen Spannung und Strom trägt in allen diesen Fällen denselben Charakter. Es wurden überall ausgeprägte Sättigungsströme erhalten. Die geringste hierzu erforderliche Spannung lag stets zwischen 20 und 25 Volt. Die Richardsonsche Formel

1) In der Tabelle 17 ist der Wert von  $n$  für Platin bei vorhandener Calciumoxydschicht (letzte Kolumne) rund 3,5 mal größer als bei fehlendem Calciumoxyd. Nach Wehnelt (l. c.) ist  $n$  im ersten Fall rund 1000 mal größer als im zweiten. Hr. Prof. Dr. Wehnelt machte mich jedoch darauf aufmerksam, daß bei seiner Berechnung ein Irrtum vorgekommen sei.

für die Beziehung zwischen Drahttemperatur und Sättigungsstrom findet sich bei allen Versuchen bestätigt.

2. Glühende, nicht mit Calciumoxyd bedeckte Platin-, Kohle-, Tantal- und Nickeldrähte unterscheiden sich beträchtlich bezüglich der Anzahl der von ihnen ausgesandten negativen Ionen, d. h. der Stärke der Sättigungsströme. Desgleichen hat  $n$ , d. i. die Zahl der in 1 ccm des Metalles enthaltenen negativen Ionen, sowie  $\Phi$ , d. i. die von einem Ion beim Verlassen des Metalles geleistete Arbeit, je einen für das betreffende Metall charakteristischen Wert.

3. Glühende, mit Calciumoxyd bedeckte Platin-, Kohle-, Tantal- und Nickeldrähte zeigen bezüglich der Anzahl der emittierten negativen Ionen keine Verschiedenheit. Die Werte von  $n$  und  $\Phi$  sind in den vier Fällen die gleichen.

4. Die Zahl der ausgesandten negativen Ionen, d. h. der Sättigungsstrom ist für ein und dasselbe Metall viel größer bei vorhandener als bei fehlender Bedeckung mit Calciumoxyd.

5. Die erhöhte Emissionsfähigkeit von Calciumoxyd tragenden Drähten ist nicht verursacht durch einen modifizierenden Einfluß, den das Calciumoxyd auf das Austreten der negativen Ionen aus dem Metalle ausübt, sondern das Calciumoxyd selbst sendet die negativen Ionen aus.

6. Auf die Aussendung negativer Ionen aus glühendem Calciumoxyd hat das Metall, auf dem das Calciumoxyd sich befindet, auch dann keinen Einfluß, wenn die theoretisch gefundene Zahl der im Einheitsvolumen des Metalles enthaltenen negativen Ionen eine sehr beträchtliche ist. Es ist möglich, daß die negativen Ionen sich nicht ungehindert durch die Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Calciumoxyd bewegen können, so daß die Zahl der hindurchpassierenden Ionen gegenüber den im Calciumoxyd vorhandenen für die Emission nicht in Betracht kommt.

7. Die Aussendung negativer Ionen aus glühenden Metallen hängt hiernach bedeutend von der Natur der Metalloberfläche (Verunreinigungen durch Metalloxyde usw.) ab. Unregelmäßige Abgabe negativer Elektrizität aus glühenden Metallen, wie solche häufig beobachtet wird<sup>1)</sup>, ist auf Veränderung der Metallober-

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. 201. p. 518 ff. 1903; H. A. Wilson, Phil. Trans. 202. p. 272/3. 1904.



fläche durch chemische Reaktion, Zerstäuben des Metalles und Freiwerden absorbierten Gase<sup>1)</sup> zurückzuführen.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1906 und 1907 im physikalischen Institut der k. Universität Erlangen ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann, sowie Hrn. Prof. Dr. A. Wehnelt und Hrn. Prof. Dr. R. Reiger spreche ich auch an dieser Stelle für die Anregung und gütige Unterstützung bei der Arbeit meinen ergebensten Dank aus.

1) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. 72. p. 272. 1903; O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. 78. p. 192. 1906.

(Eingegangen 7. Januar 1908.)

**7. Über die Zerlegung der Spektrallinien  
von Barium, Yttrium, Zirkon und Osmium  
im magnetischen Felde;  
von Burton Evans Moore.**

(Auszug aus der Göttinger Inaugural-Dissertation.)

I. Einleitung.

Die Untersuchungen von Runge<sup>1)</sup> und Paschen haben das Prestonsche Gesetz in mehrfacher Hinsicht bestätigt. In diesem Gesetze wurde eine enge Verwandtschaft zwischen den magnetischen Zerlegungen jener Spektrallinien, von denen man wußte, daß sie Serien bilden, und ein verschiedener Charakter der Zerlegungen für verschiedene Serien behauptet; aber zugleich auch ein Grad von Ähnlichkeit zwischen den verschiedenen Serien. Für Barium sind bisher keine Tripletserien gefunden, die den Tripletserien in chemisch verwandten Substanzen Mg, Ca, Sr entsprechen. Statt nun zu versuchen, Prestons Gesetz durch Serien zu bestätigen, kann man nach der umgekehrten Methode verfahren und das Gesetz benutzen, um Serien zu bilden von den Linien gleicher magnetischer Zerlegung (diese selbst ausgedrückt durch das betreffende  $\Delta\lambda/\lambda^2$ , wo  $\lambda$  die Wellenlänge,  $1/\lambda$  also die Wellenzahl pro Zentimeter und  $\Delta\lambda$  die Entfernung einer Komponente von der normalen Lage ist). Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Barium wurden allerdings Vertreter der verschiedenen Arten Zerlegung gefunden, aber nicht genug Glieder, um Serien zu bilden. Die folgende Untersuchung versucht die letztere Methode zuerst für ein vollständigeres Studium des Bariums zu verwenden und dann auf andere Substanzen, für die bisher keine Serien gefunden sind, um schließlich zu sehen, ob eine Verwandtschaft zwischen den verschiedenen Zerlegungscharakteren oder -typen nachgewiesen werden kann.

1) C. Runge, Sitzungsber. der Berliner Akad. d. Wissensch. am 6. Febr. 1902; 19. p. 380. 1902; 19. p. 720. 1902; 20. p. 417. 1904; Astrophys. Journ. 15. p. 235, 333. 1902; 16. p. 123. 1902.

## II. Experimentelle Methode.

Die experimentelle Methode ist im wesentlichen dieselbe, die Runge<sup>1)</sup> benutzt hat. Beim Versuche, das Zirkonspektrum zu photographieren, erhielt ich zuerst nur das Linienspektrum der Zinkelektroden und ein kontinuierliches Spektrum von Zirkon. Erst durch weitere Trennung der Pole und durch Verwendung von Gaskohlenplatten von 1 mm Dicke und 4 mm Breite als Elektroden erhielt ich einen Funken, der heiß genug war, um das Zirkon zu reduzieren. Dies neue Verfahren verdoppelte die Poldistanz und verringerte die Feldstärke wesentlich. Als Ersatz für diesen Verlust erzielte ich einen vielfach stärkeren Funken, der es mir ermöglichte, die Spaltbreite um die Hälfte zu reduzieren und viel stärkere und schärfere Linien bei weit kürzerer Expositionsdauer zu bekommen.

Die Länge der Expositionszeit variierte von 15 Min. bis zu 2 Stunden und bei Barium im rot bis zu 6 Stunden. Die längeren Expositionen wurden vorgenommen, um die schwachen Linien deutlich zu machen. Die Substanzen haften so sehr an den Kohlenelektroden, daß es möglich war, sehr kleine Mengen des Salzes zu verwenden. Dieser Umstand wird es möglich machen, einige der vielversprechenden selteneren Metalle zu studieren.

Die Photographien wurden alle bei gleicher Entfernung der Polschuhe gemacht; dabei konnte man durch Regulierung des Stromes im Elektromagneten nach Belieben jede Feldstärke unter dem Maximum erzielen. Die hauptsächlich gebrauchte Feldstärke war 24400 C.G.S.-Einh. Dies wurde aus wiederholten Messungen der Calciumlinie von der Wellenlänge  $\lambda = 3968,6 \text{ \AA.E.}$  ermittelt, die als eine Unreinheit in der Kohlenstoffelektrode vorkommt und aus einigen speziellen Photographien der Zinklinie 4680; dabei wurde vorausgesetzt, daß Runges und Paschens Messungen dieser Linien sich auf eine Feldstärke von 31000 Einh. beziehen. Alle Resultate sind für die Feldstärke 24400 angegeben.

Andere Feldstärken wurden verwandt, um die wahren Komponenten sehr nahe beieinander befindlicher Linien zu bestimmen oder um Ablesungen zu bekommen für sonst sich

1) C. Runge, l. c.

überdeckende Komponenten. Häufig wurden die Verschiebungen solcher Linien auch aus der Entfernung der *einen* wahrnehmbaren freien Komponente von der ungestörten Lage bestimmt.

Es wurden die Photographien von den Schwingungen, die parallel (*p*) und von denen, die senkrecht (*s*) zu den Kraftlinien stattfinden, je auf einer besonderen Reihe von Platten genommen. Dies wurde in der üblichen Weise vermittelt eines Calcitprismas bewirkt. Photographien ohne Calcit, d. h. sowohl mit den *p*- als auch mit den *s*-Komponenten auf denselben Platten wurden nur verwendet, um die relative Intensität der *p*- und *s*-Komponenten zu bestimmen. So weit die letzte Klasse von Platten in Frage kommt, sind die *p*- und *s*-Komponenten oft so nahe beieinander, daß dies ihre Zerlegung und die Kenntnis ihrer bezüglichen Intensitäten verhindert. Bei Tripletten von großer Zerlegung bot sie indessen keine Schwierigkeit.

Durch einen doppelten Vergleich solcher Linien mit entsprechenden Komponenten auf den *p*- und den *s*-Platten ließ sich auch das Verhältnis der Intensitäten auf den *p*- und den *s*-Platten feststellen. Die Linien konnten dann in der Tat auf den *s*- und den *p*-Platten verglichen werden, obwohl die Expositions- und Entwicklungsbedingungen ganz verschiedene gewesen sein mögen.<sup>1)</sup>

Immerhin ist ein recht großer Fehler in der Bestimmung der Intensitäten möglich, einerseits, da ein großer Abstand in der Weite und Tiefe der Schwärzung besteht, andererseits, weil keine experimentelle Methode benutzt worden ist, um die Intensitäten zu vergleichen, wie dieses bei der Photometrie oder der Spektrophotometrie der Fall ist.

Die Verschiedenheit in der aktinischen Empfindlichkeit der Platten im ganzen Spektrum ist sehr groß, so daß man, um das ganze Spektrum zu beherrschen, zu verschieden präparierten Platten greifen muß. Auch waren die für rot empfindlichen Platten, selbstpräpariert mit Diacyamin, bei weitem nicht gleichförmig. Daher konnte ein Vergleich der Intensitäten von verschiedenen Linien, was bei der Aufsuchung von

1) Derartige Vergleichen haben allerdings nach den neuesten Untersuchungen von Zeeman (Arch. Néerl. 1907, 28. Nov.) wenig allgemeine Bedeutung.

Serien sehr wichtig ist, selbst innerhalb eines kurzen Spektralbereiches nur annähernd genau sein. Dies ist meist ausreichend, um zu zeigen, daß zwei oder mehr einander nahe Linien gleicher magnetischer Zerlegung, aber von großer Ungleichheit in der Intensität, nicht zur selben Serie gehören. Dies ist aber alles, was man von den Intensitäten erwarten darf, die in den folgenden Tabellen angegeben werden. Wie groß die Veränderungen in der Stärke unter den verschiedenen Experimentalbedingungen sein können, kann man ersehen, wenn man die hier verzeichneten Intensitäten mit denen vergleicht, die in Exners und Hascheks Tabellen gegeben sind, welch letztere eingehend benutzt wurden. Es ist aber genug Ähnlichkeit vorhanden, um Exners und Hascheks Tabellen für die Identifizierung der Linien nutzbar zu machen.

Die Intensitäten, die unten mitgeteilt sind, beziehen sich auf die Linien erster Ordnung, ob nun die Linien in erster oder in zweiter Ordnung gemessen wurden. Die niedrigste Intensität, 1, ist nur eben bemerkbar. Die betreffende Linie ist nicht meßbar, ausgenommen, wenn sie sich günstig in einer Gruppe von Komponenten befindet und dann auch nicht besonders genau. Eine Linie von der nächsten Intensität, 2, kann gut gemessen werden in Gruppen von verschiedenen Komponenten, aber nicht in befriedigender Weise in einem Paare von breiter Zerlegung. Die folgende Intensität, 3, ist die niedrigste Intensität, die unter den letzten Bedingungen befriedigende Resultate liefert. Zerflossene Linien von höheren Intensitäten können gleichfalls unbefriedigend werden. Ein Paar Komponenten, die nach außen oder innen abgeschattet sind, weist auf das Vorhandensein äußerer oder innerer schwacher Komponenten hin, die zur Darstellung gebracht werden können, wenn Selbstinduktion, Kapazität, Spaltbreite und Exposition der Platten gehörig ausgeglichen sind. Breite einfache Linien deuten auf eine ähnliche Zerlegung hin. Daher mag eine Feststellung dieser Tatsachen von Nutzen sein, sogar wenn die Zerteilung oder Zerlegung nicht bewirkt worden ist.

Die Genauigkeit der Ablesungen hängt natürlich auch von der Schärfe der Linien ab. Wo Schwäche, Zerflossenheit oder das Vorhandensein sich überdeckender Komponenten eine Ab-

lesung weniger genau gemacht hat, ist das Resultat in Klammern eingeschlossen. Die eingeklammerten Werte sind immerhin noch genau genug, um eine ziemlich richtige Idee von der Größe der Zerlegung zu geben.

Bezüglich der Verschiedenheiten der Meßgenauigkeit bei den verschiedenen untersuchten Spektren sowie einzelner Schwierigkeiten bei der Identifizierung von Linien nach den Exner-Haschekschen Tabellen muß auf die Dissertation verwiesen werden.

### III. Erklärung der Tabellen.

Die Abkürzungen in den Tabellen haben die folgende Bedeutung:  $\lambda$  Wellenlänge in A.E.,  $\Delta\lambda/\lambda^3$  die Änderung der Wellenzahl pro Zentimeter (die negativen und positiven Werte derselben liegen natürlich auf der roten bzw. blauen Seite der Ruhelagen).  $s$  senkrecht,  $p$  parallel zu den Kraftlinien stattfindende Schwingung.  $H$  Hauptserie,  $i$  Intensität,  $g$  größere Wellenlänge,  $k$  kleinere Wellenlänge,  $N$  Nebenserie,  $S$  Satellit,  $h$  Hauptlinie,  $R$ . Beobachtung nach Runge und Paschen,  $M$ . Beobachtung nach Moore.

Die mit  $A$  überschriebene Spalte gibt den ungefähren Wert der Abstände der Komponenten, ausgedrückt durch einen kleinen konstanten Abstand, genannt das „Intervall“, letzteres je multipliziert mit kleinen ganzen Zahlen, genannt „Faktoren“. Die Faktoren stellen das Verhältnis der Entfernungen der sukzessiven Komponenten von der Lage der ungestörten Linie aus dar.<sup>1)</sup> Die mit  $B$  überschriebene Spalte enthält die Bemerkungen. Insofern gleichlautende Bemerkungen häufig vorkommen, sind sie durch die folgenden Abkürzungen bezeichnet worden:  $D$  zerstreut,  $D_r$  zerstreut nach rot,  $D_b$  zerstreut nach blau,  $D_i$  und  $D_a$  zerstreut nach innen und außen, was im allgemeinen auf das Vorhandensein von schwachen inneren bez. äußeren Komponenten hinweist;  $w$  wenig,  $b$  stark verbreitet;  $b_0$  und  $r_0$  blaue bzw. rote Komponente überdeckt von der Komponente einer benachbarten oder fremden Linie;  $n. i.$  nicht identifiziert, d. h. die Linie kann nicht mit denen in Exners

1) Auf den Zusammenhang dieser Darstellung mit der von C. Runge (Physik. Zeitschr. S. 15. April 1907) gegebenen komme ich weiter unten (auf p. 339) zurück.

und Hascheks Tabellen verglichen werden. Spezielle Bemerkungen sind durch Zahlen angegeben, die am Schlusse der bezüglichen Tabellen erklärt werden.

In den Quadruplett Tabellen sind die zur Hauptlinie symmetrischen zu den Kraftlinien senkrechten und parallelen Komponenten jede durch ein doppeltes Zeichen ( $\pm$ ) bezeichnet, um Wiederholungen zu vermeiden. Die *s*-Komponente ist stets zuerst aufgeführt. Das doppelte Zeichen bedeutet daher zwei Ablesungen. Die tripletten *s*-Komponenten sind in ähnlicher Weise bezeichnet und die *p*-Nullkomponente ist außer Betracht gelassen. Bei den Tripletten werden häufig zwei Intensitäten angegeben. Der zuerst verzeichnete Wert bezieht sich dann auf die *s*- und der zweite auf die *p*-Komponente. Wenn drei Intensitäten für Tripletten angegeben sind, so sind die äußeren *p*-Komponenten ungleich intensiv. Die erste Ablesung gibt dann die rote, die dritte die blaue Komponente. Wo nur eine Intensität unter Tripletten angegeben ist, bezieht sie sich auf die *s*-Komponente und die *p*-Komponente hat die doppelte Intensität.

#### IV. Barium.

Die Bariumlinien für Wellenlängen, die kürzer als 5854 waren, wurden auf Platten gemessen, die von Runge und Paschen aufgenommen waren. Es wurde viel Zeit auf Versuche verwandt, stärkere Photographien von Barium zu erlangen, um die schwächeren Linien zur Darstellung zu bringen. Diese Linien waren entweder überhaupt nicht auf den neuen Platten oder zu verschwommen, um befriedigende Messungen zu liefern. Einige der schärfsten Linien der neuen Platten wurden gemessen und mit den Messungen nach Runge und Paschens Platten in Übereinstimmung befunden. Es wurde daher für zwecklos erachtet, andere Linien nochmals zu messen. Diese Beobachtungen und die von Runge und Paschen bei Barium habe ich auf die Feldstärke von 24 400 C.G.S.-Einh. reduziert, die (wie vorher gesagt) bei allen folgenden Messungen benutzt wurde. Die Photographie des roten Spektrums ergab alle Linien außer zweien in Kaisers und Runges Bogenspektrum und verschiedene neue Linien, von denen die meisten schwach sind. Die Wellenlängen dieser Linien wurden bestimmt aus ihren Entfernungen von bereits bekannten Linien. Die fort-



während Verwendung dieser selben Graduierung bei Zirkon- und Yttriumlinien, zugleich mit Exners und Hascheks Tabellen, läßt vermuten, daß die Wellenlängen zuverlässig sind bis innerhalb der 0,1 Å.-Einh. Die Intensitäten für das rote Spektrum sind angegeben und zeigen die verhältnismäßigen Intensitäten für jenen Teil des Spektrums.

Die Tabelle Ba<sub>1</sub> gibt die Werte  $\Delta\lambda/\lambda^2$  für Linien, die schon von Runge und Paschen beobachtet sind und vom Verfasser nochmals gemessen wurden zur Vergleichung der erreichbaren Genauigkeit; Barium stellte sich dabei als die für die Messungen ungünstigste Substanz heraus von den vier Substanzen, die auf einen solchen Vergleich hin studiert wurden.

In Tabelle Ba<sub>2</sub> hat die Linie 6675,3 Abstände ihrer Komponenten im Verhältnis von 0,635 (0, 1, 3), die Komponenten der Linie 5997,4 können durch 0,55 (1, 2, 3) dargestellt werden, die der Linie 5971,9 durch 0,30 (2, 5) und die der Linie 4580 möglicherweise durch 0,10 (4, 8, 15).

Tabelle Ba<sub>3</sub> enthält eine Liste von Tripletten, die in Gruppen mit gleicher Zerlegung angeordnet sind. Die ausgelassene *p*-Komponente hat die Stellung der Linie ohne Feld, d. h. mit Nullzerlegung. Die Abstände der Gruppen I, III und IV stehen in dem einfachen Verhältnis von 3—2—1.

Die Abstände in Gruppe II unterscheiden sich von denen in Gruppe III um 1/11. Die Zerlegung in Gruppe III bezeichnet Runge als normales Triplet (siehe später unter VIII, Vergleichung der Substanzen), den bezüglichen Abstand mit *a*, die Abstände in diesen Gruppen sind daher  $3a/2$ , *a* und  $a/2$ . Die Zerlegungen der Gruppen I, III, IV sind bei der Linie 5997,4 gleichzeitig vorhanden, ausgenommen die Nullkomponente, diejenige von Gruppe I kommt auch bei 4166, die von Gruppe II bei 5854 und von Gruppe III bei 4554 in Tabelle Ba<sub>1</sub> vor.

In Tabelle Ba<sub>4</sub> befinden sich die übrigen Bariumlinien und unter „Bemerkungen“ sind die Linien mehrerer Komponenten angegeben, in denen Abstände aus den Tripletten vorkommen.

Aus diesen Tabellen ist zu ersehen, daß die Tripletten aussehen wie Systeme von mehreren Komponenten, in denen einige Komponenten fehlen, oder, was noch bedeutungsvoller ist: die Größen der Zerlegungen reduzieren sich auf wenige Abstände und diese kommen in verschiedenen Zerlegungstypen



wieder. Die Triplettenlinien in Gruppe II haben dieselbe Zerlegung wie die mittlere Linie der ersten Nebenserie.

Tabelle Ba<sub>1</sub>.

H. G. $\lambda = 4934$		2 N. K. $\lambda = 4525$		2 N. G. $\lambda = 4900$	
R.	M.	R.	M.	R.	M.
-1,44	-1,45	-1,42	-1,44	-1,75	-1,83
- ,74	- ,72	- ,76	- ,72	-1,09	-1,11
+ ,73	+ ,71	+ ,75	,74	- ,36	- ,35
+1,45	+1,46	1,45	1,44	+ ,35	+ ,37
				+1,07	+1,11
				+1,75	+1,80

H. K. $\lambda = 4554$		1 N. K. $\lambda = 5854$		1 N. S. $\lambda = 4166$	
R.	M.	R.	M.	R.	M.
-1,75	-1,83	-1,76	-1,76	-1,63	—
-1,08	-1,11	-1,19	-1,19	-1,16	—
- ,36	- ,35	- ,92	—	- ,88	- ,87
+ ,35	+ ,37	+ ,58	- ,58	- ,62	—
+1,06	+1,10	+ ,58	+ ,57	+ ,55	—
+1,79	+1,82	+ ,91	—	+ ,90	+ ,87
		+1,19	+1,16	+1,14	—
		+1,76	+1,74	+1,70	—

Tabelle Ba<sub>2</sub>.

$\lambda = 6675,3^1)$		$\lambda = 5997,4$		$\lambda = 5971,9^2)$		$\lambda = 4580$	
<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$
5	-1,90 <i>s</i>	3	-1,64 <i>s</i>	8	1,49 <i>s</i>	—	-1,54 <i>s</i>
1	- [64] <i>p</i>	6	-1,10 <i>p</i>	10	,61 <i>p</i>	—	- ,81 <i>p</i>
1+	0 <i>p</i>	3	- ,56 <i>s</i>	10	,60 <i>p</i>	—	- ,38 <i>s</i>
1	+ [63] <i>p</i>	3	+ ,54 <i>s</i>	8	1,49 <i>s</i>	—	+ ,39 <i>s</i>
5	+1,90 <i>s</i>	6	+1,10 <i>p</i>			—	+ ,81 <i>p</i>
		3	+1,66 <i>s</i>			—	+1,46 <i>s</i>

1) Die *s*-Komponente von 6451 stimmt hiermit überein und möglicherweise auch die Parallelkomponente, da letztere als ein breites, schwaches Band erscheint eher denn als eine einfache Linie.

2) Die *s*-Komponenten sind breit und können sich vielleicht in je zwei Linien auflösen. Sie sind allerdings am stärksten in der Mitte und dies ist gewöhnlich nicht der Fall bei Linien, die sich mit besserer Definition auflösen.

Tabelle Ba<sub>3</sub>.

Gruppe I			Gruppe II			Gruppe III			Gruppe IV		
$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$
6694,4 <sup>1)</sup>	5	1,66	6527,6 <sup>2)</sup>	12	1,24	6483,1	8	1,14	6653,7	4	,55
6341,9	8	1,59	6148,6	3	1,17	6182,6	2	1,08	6611,8	8	,56
4692,		1,65	6141,9	30	1,20	6165,4 <sup>2)</sup>	2	1,06	6433,5	6	,57
4574,		1,64	5778,		1,22	6063,3	12	1,10	6019,7	10	,555
4506,		1,67	4416,		1,18	5988,1		1,09	4132,6		,56
4432,		1,64	4131,		1,18 <i>R</i>	5826,		1,12			
4414,		1,62	—		1,18 <i>M</i>	5536,		1,11			
3889,4		1,68	3993, <sup>2)</sup>		1,24	4727,		1,11			
			3071,7		1,17	4283,		1,07			
						3935,		1,09			
						3501,		1,11			

 Tabelle Ba<sub>4</sub>.

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	Bemerkung	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	Bemerkung
6687,5			Zu schwache Triplette	6409,3	6	—	Breit, nicht sichtbar zerlegt
6630,5			" " "	6403,1	4	1,84	
6595,55 <sup>3)</sup>	10	1,635	Vgl. 5854	6398,84			Breit, sieht wie mehrere Komponenten aus
6548,8	2	,63	" "	6200,3			Zu schwach. Triplet
			(Nicht Cu 3274,1, die eine Zerlegung von 1,50 hat.)	6192,1	3	,89	Vgl. 5854
6498,9	8	1,48		6132,2	3	,88	" "
6497,1	20	,93		6111,0	10	1,28	8 a/7?
6495,3	2	,68	(Nicht Cu 3247,66, die eine Zerlegung von 1,10 hat.)	5519,		1,02	
				4600,		1,53	Vgl. 4580
6484,7 <sup>3)</sup>	6	,93	(Nicht Yt 3242,43, die eine Zerlegung von 1,33 hat.)	4403,		1,28	
				4350,		1,83	Vgl. 4554
6451,0 <sup>4)</sup>	3	1,89		3996,		1,38	
6435,2	4	1,29	8 a/7?	3910,		,84	
				3892,		,87	

1) Die *s*-Komponenten sind jede ungefähr doppelt so stark wie die *p*-Komponente. In den anderen Linien sind die parallelen Komponenten die stärkeren Linien.

2) Gehört möglicherweise nicht zu dieser Gruppe.

3) Die *s*-Komponente ist ungefähr doppelt so intensiv wie die *p*-Komponente.

4) Vgl. die Anmerkung 1, Tabelle Ba<sub>3</sub>.

## V. Yttrium.

Die beiden folgenden Linien haben zwölf bez. zehn Komponenten.

$\lambda = 3818,49$			$\lambda = 4235,89$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
2	-1,74 s	4 × ,433	2	-[1,26] s	7 × ,18
4	-1,29 s	3	2	-[ ,89] s	5
10	- ,88 p	2	6	- ,71 p	4
3	- ,85 s	2	2	-[ ,54] s	3
2	- ,44 p	1	2	- ,36 p	2
2	- ,42 s	1	2	+ ,36 p	
2	+ ,42 s		—	—	
2	+ ,48 p		6	+ ,71 p	
3	+ ,84 s		—	—	
10	+ ,88 p		—	—	$b_0$
3	+1,33 s				
2	+1,74 s				

Die folgenden fünf Linien haben jede neun Komponenten.

$\lambda = 4398,21$			$\lambda = 4199,46$			$\lambda = 3950,51$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
1+	-[1,72] s	9 × ,19	6	-2,73 s	5 × ,54	8	-1,51 s	3 × ,50
2	-1,33 s	7	3	-1,58 s	3	4	- ,98 s	2
6	- ,95 s	5	6	-1,02 p	2	20	- ,51 p	1
4	- ,38 p	2	1+	- ,54 s	1	2	- ,49 s	1
6	0 p	0	10	0 p	0	15	0	0
4	+ ,38 p		1+	+ ,58 s		2	+ ,49 s	
6	+ ,95 s		6	+1,02 p		20	+ ,49 p	
2	+1,34 s		3	+1,61 s		4	+1,02 s	
1(?)	— s		6	+2,73 s		8	+1,51 s	

$\lambda = 3628,89$			$\lambda = 3584,71$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
10	-1,92 s	3 × ,63	12	-2,07 s	8 × ,265
5	-1,27 s	2	6	-1,32 s	5
8	- ,66 p	1	10	- ,76 p	3
2	- ,64 s	1	3	- ,55 s	2
10	0 p	0	15	0 p	0
2	+ ,62 s		3	+ ,53 s	
8	+ ,66 p		10	+ ,74 p	
5	+1,28 s		6	+1,31 s	
10	+1,92 s		12	+2,07 s	

In der Linie 4398,2 kommt eine gemeinsame Differenz zwischen Komponenten des Wertes ,38 sechsmal vor. Das Intervall bei 4199,46 erscheint als das doppelte des Intervalls bei 3584,71, oder die beiden Linien können beide das kleinere Intervall in verschiedenen Proportionen haben. Bei jeder der Linien 3950,5 und 3628,89 kommt der Fall vor, daß die *s*- und die *p*-Komponenten die gleiche Lage haben.

Die beiden folgenden Linien haben je acht Komponenten.

$\lambda = 4236,10$			$\lambda = 4083,89$		
<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>A</i>	<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>A</i>
6	-1,96 <i>s</i>	9 × ,22	2	[-1,79] <i>s</i>	9 × ,20
2	-1,53 <i>s</i>	7	3	-1,19 <i>s</i>	6
3	-,65 <i>p</i>	3	6	-,83 <i>p</i>	4
3	-,22 <i>p</i>	1	1+	-,64 <i>s</i>	3
3	+ ,— <i>p</i>		2	+ ,62 <i>s</i>	
3	+ ,— <i>p</i>		6	+ ,83 <i>p</i>	
2	-1,53 <i>s</i>		3	+1,19 <i>s</i>	
6	-1,96 <i>s</i>		1+	[+1,75] <i>s</i>	

Die drei folgenden Linien sind Sextette.

$\lambda = 4358,91$			$\lambda = 3747,70$			$\lambda = 3195,80$		
<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>A</i>	<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>A</i>	<i>i</i>	$\Delta\lambda/\lambda^2$	<i>A</i>
12	-1,65 <i>s</i>	3 × ,553	6	-1,04 <i>s</i>		8	-1,69 <i>s</i>	3 × ,553
15	-1,10 <i>p</i>	2	6	-,52 <i>s</i>		12	-1,11 <i>p</i>	2
12	-,54 <i>s</i>	1	12	-,46 <i>p</i>		8	-,55 <i>s</i>	1
12	+ ,54 <i>s</i>		12	+ ,46 <i>p</i>		8	+ ,55 <i>s</i>	
15	+1,10 <i>p</i>		6	+ ,52 <i>s</i>		12	+1,11 <i>p</i>	
12	+1,65 <i>s</i>		6	+1,04 <i>s</i>		8	+1,69 <i>p</i>	

Hier sind zwei Linien, 4358,91 und 3195,80 genaue Duplikate voneinander. Eine solche Übereinstimmung gilt im allgemeinen als die Andeutung des Vorhandenseins einer Serie. Leider sind in den Grenzen dieser Beobachtungen andere Glieder nicht vorhanden. Die *s*-Komponenten sind von gleicher Intensität und symmetrischer Lage. Sie sind von der Null-

position um das ein- und dreifache des Wertes  $\mp,55$  entfernt. Die  $p$ -Komponenten entsprechen dem zweifachen desselben Wertes.

Bei 3747,70 haben die Abstände der  $s$ -Komponenten den einfachen und den doppelten Wert  $\mp,52$ . Ein direkter Vergleich der  $s$ - und der  $p$ -Platten zeigt, daß die gemessene Differenz der  $p$ -Komponenten und der inneren  $s$ -Komponenten tatsächlich vorhanden ist und nicht auf einem Beobachtungsfehler beruht. Daß p. 313 erörterte Gesetz für die Abstände würde auch hier gelten, wenn man so weit gehen wollte, die kleine Differenz zwischen diesen parallelen und inneren senkrechten Komponenten als Einheit zu nehmen. Die Abstände des Sextettes 4747,70 wären dann der 7,8- und 16fache Wert von  $\mp,065$ .

Die folgenden zwei Quintette waren zu genauen Messungen nicht geeignet.

$\lambda = 4477,1$			$\lambda = 3941,76$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$B$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$B$
2	$-1,89 s$	$5 \times,38$	6	$-1,47 s$	$4 \times,38$
—	$-p$		1+	$-[0,38]p$	1
—	$-p$		2	$0 p$	0
—	$-p$		1+	$+ [0,38]p$	
2	$-1,89 s$		6	$+1,47 s$	

Die  $p$ -Komponenten sind in dem Spektrum erster Ordnung nicht getrennt. So weit man in zweiter Ordnung sehen konnte, sind sie dieselben für beide Linien und können durch Null und den einfachen Wert  $\mp,38$  dargestellt werden. Die  $s$ -Komponenten von 4477,10 entsprechen dem Fünffachen dieses Wertes, bei 3951,76 dem Vierfachen. Die  $s$ -Komponenten von 3951,76 sind nach innen diffus und lassen ein Linienpaar von dem Werte  $\Delta \lambda / \lambda^2 = \mp 1,30$  vermuten, was dem Siebenfachen von  $,19$  entsprechen würde. Dieses bedeutet nur eine Verdoppelung der oben angegebenen multiplen Faktoren.

Die folgenden vierzehn Linien sind Quadrupletts. 4477,59 ist anscheinend gleichfalls ein Quadruplett, aber zu schwach und zu diffus zum Messen.

$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$B$	$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$B$
5510,1	2+	$\mp ,85 s$	$7 \times \pm ,12$		4106,60	5	—		$b_0$
	3	$\mp ,48 p$	$4$			3	,40		
4682,5	12	$1,40 s$	$7 \times \pm ,20$		3982,75	60	$1,17$	$11 \times ,105$	$D_r^2$
	10	$1,19 p$	$6$			60	,53	5	
4475,90	2	$[1,44]$	$3 \times \pm ,50$		3930,84	5	$1,21$	$4 \times ,80$	
	3	,52	1			6—44	,34	1	
4375,11	100	$1,07$	$5 \times \pm ,20$		3833,10	30	$1,34$	$2 \times ,67$	
	100	,20	1			25	,70	1	
4177,68	100	$1,00$	$5 \times \pm ,20$	$D_r b$	3552,87	—	—		$r_0$
	100	,44	2	$D_r b$		5	,895		
4167,65	20	$1,20$	$6 \times \pm ,20$	$1)$	3448,98	6	$1,42$	$3 \times ,50$	$1)$
	20	,59	3			8	,55	1	
4128,49	30	$\mp 1,26 s$	$4 \times ,30$	$D_r w$	3200,44	20	$1,53$	$4 \times ,87$	
	30	$\mp ,29 p$		$D_r w$		20	,69	2	

Die Linien 4475,90 und 3448,98 sind in ihrem Verhalten einander sehr ähnlich, aber sie gehören nicht zur selben Serie, insofern als die blaue Linie die viel stärkere ist. Der Charakter der Zerlegung ist ferner ziemlich gleich bei 4128,49 und 3930,84. Die Intensitäten stehen jedoch außer allem Verhältnis zu dem auf Grund der Seriengesetze zu erwartenden. Sie sind so, wie man sie bei zwei parallelen Serien erwarten könnte.

Die folgenden 74 Linien sind Tripletten. Die Intensitäten der ungestörten  $p$ -Komponenten sind nicht angegeben. Das Verhältnis der Intensität der  $s$ - zur  $p$ -Komponente ist gewöhnlich eins zu zwei, obwohl in vielen Fällen das Verhältnis zwei zu fünf näher kommt.

1) Die Breite der  $s$ -Komponenten läßt zwei oder mehr Komponenten vermuten.

2) Wenn die  $p$ - und die  $s$ -Komponenten dieser starken Linie unter dem Mikroskope in Juxtaposition gebracht werden, stehen die Komponenten offenbar nicht in dem Verhältnis von zwei zu eins. Das Verhältnis zwölf zu fünf mal  $a/11$  (siehe später) scheint wahrscheinlicher, aber das hier gegebene Verhältnis elf zu fünf paßt besser sowohl bei den alten wie den neuen Ablesungen.

$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$
5663,1	12	$\mp 1,10$	4840,1	3	$\mp 1,50$
30,3	2	[,74]	4675,01	20	1,20
5582,1	4	,97	43,88	25	1,02
27,8	4—6	1,11	4527,98	6	1,32
5497,6	6	1,65	27,43	8	1,37
66,7	8	1,09	06,12	15	,92
03,0	6	,79	4465,50	35	1,06
5205,9	10	1,18	46,85	3	1,42
00,6	6	,74	43,83	1+	—
5087,6	10	1,34	22,80	25	,54
4956,7	2+	,48	4348,91	8	1,27
4900,3	20	1,10	30,85	2	,84
4883,9	20	1,24	09,81	50	1,33
4855,1	15	,92			

$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$B$	$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$B$
4302,45	8	$\mp 1,13$		3645,67	8	$\mp 1,50$	$n i$
4251,39	6	1,09		35,60	5	1,16	
11,85	10	1,21		33,28	50	1,02	$D_r$
04,84	20	1,61		21,12	15	1,14	
4174,27	30	1,25		14,81	1+	[1,24]	
43,01	30	,91	$D_r w$	11,19	60	1,30	
25,10	20	1,35		02,12	40	,62	
02,60	50	1,23		00,90	75	1,48	
4077,54	50	1,21		3593,11	8	,91	
47,81	20	,86		87,86	5	1,12	
40,00	15	1,57	$D_i$	85,90	3	—	$r_0$
3967,74	6	1,12		49,21	50	1,67	
44,90	7	1,34	$n i$	31,85	5	1,21	
06,57	5	1,48		3496,25	12	,62	
3878,30 <sup>1)</sup>	15	2,34	$n i$	68,05	3	,62	
42,00	5	1,22	$n i$	3872,93	6	1,25	
3788,88	50	1,02	$D_r w$	62,20	10	1,28	
82,50	15	1,38		28,11	30	1,08	
76,73	15	1,49		20,10	1+	[1,26]	$D$
74,51	100	1,15	$D_r w$	3242,49	30	1,33	$D$
10,41	60	1,25		16,87	15	1,12	$D_a$
3696,90	4	85	$D$	03,51	12	,53	
68,67	6	1,38		3173,40	5	1,28	
64,76	30	1,74	$D_r w$	30,20	3—2	1,25	

1) Y 3878,47 ist nicht vorhanden, falls es nicht diese Linie sein sollte, was kaum glaublich erscheint.

Jeder Abstand in der Triplettenklasse ist ein kleines Vielfaches eines der Intervalle, die bei Linien mit mehr Komponenten gefunden sind. Viele Linien könnten indessen verschiedene Vielfache von mehr als einem dieser Werte sein. Es ist deshalb von keiner Bedeutung, die Linien nach diesem Prinzip zu klassifizieren.

## VI. Zirkon.

Die folgenden beiden Linien haben je elf Komponenten.

$\lambda = 3573,80$			$\lambda = 3272,39$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
5	-2,24 s	$6 \times ,37$	5	-2,26 s	$6 \times ,37$
3	-1,50 s	4	2	-1,54 s	4
3	-1,11 p	3	3	-1,11 p	3
1	-,74 s	2	1	-, s	2
6	-,34 p	1	5	-,37 p	1
1	-, s	0	1	-, s	0
6	+ ,34 p		5	+ ,37 p	
1	-, s		1	+ , - p	
3	+1,03 p		3	+1,14 p	
3	+1,50 s		2	+1,50 s	
?	+ , - s	$b_0$	5	+2,26 s	

Diese beiden Linien sind sicher Duplikate. Die  $s$ -Komponenten sind gerade Vielfache von 0,37 und die  $p$ -Komponenten ungerade Vielfache desselben Wertes. Die allgemeine Differenz 0,74 kommt sechsmal in jeder dieser Linien vor.

Die folgenden beiden Linien haben je neun Komponenten.

$\lambda = 3780,78$			$\lambda = 3921,99$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
6	-2,17 s	$5 \times ,43$	4	-2,14 s	$5 \times ,43$
2	-1,69 s	4	1	-,	-
2	-,86 p	2	2	-,92 p	2
3	-,42 p	1	3	-,44 p	1
3	0 p	0	3	0 p	0
3	+ ,48 p		2	+ ,46 p	
1+	+ ,90 p		1+	+ ,91 p	
2	+1,69 s		1	-,	
6	+2,17 s		4	-2,14 s	



Diese Linien sind Duplikate und die Zerlegungen sind alle Vielfache des Wertes 0,43.

Die sechs folgenden Linien haben je acht Komponenten.

$\lambda = 4440,80$			$\lambda = 4268,22$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
2	-2,14 s		10	-2,16 s	4 × ,54
4	-1,51 s		8	-1,09 p	—
2	-1,04 s		6	-1,07 s	2
15	— ,89 p		{ 3 s 12 p	0	
15	+ ,89 p	9 × ,10			
2	+ ,98 s	10	8	1,07 p	
4	+1,57 s	16	6	1,12 s	
2	+2,18 s	22	10	2,16 s	

$\lambda = 4214,05$			$\lambda = 4027,4$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
6	-1,76 s	3 × ,60	2	-1,94 s	7 × ,27
6	-1,21 p	2	3	-1,36 s	5
2	-1,17 s	2	8	-1,09 p	4
10 p } 1 s }	0	0	2	— ,75 s	3
			2	+ ,87 s	
6	+1,07 p		8	+1,09 p	
2	+1,13 s		3	+1,37 s	
6	+1,75 s		2	+1,94 s	

$\lambda = 3764,6$			$\lambda = 3459,1$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
2	1,82 s	7 × ,27	3	-2,20 s	22 × ,10
3	1,35 s	5	4	-1,51 s	15
8	1,08 p	4	8	-1,17 p	12
2	,86 s	3	2	— ,73 s	7
1+	,86 s		3	+ ,68 s	7
8	1,08 p		8	+1,17 p	12
3	1,35 s		4	+1,54 s	15
1+	1,89 s		1+	+2,28 s	23

4027,4 und 3764,6 sind wahrscheinlich Duplikate.

Die folgenden sieben Linien haben je sieben Komponenten.

$\lambda = 4457,71$			$\lambda = 4258,31$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
2	-2,31 s	1)	4	-1,53 s	6 + ,26
10	-1,46 s		6	-1,37 p	5 (?)
10	-1,33 p		2	-[ ,82] p	3
2	0 p		10	0 s	0
10	+1,46 s		2	+ [ ,82] p	8 × ,10
10	+1,50 p		6	+1,37 p	14
2	+2,31 s		4	+1,48 s	15

$\lambda = 4171,65$			$\lambda = 4093,82$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
8	-1,48 s	6 × ,25	1+	-1,77 s	6 × ,355(?)
8	-1,26 p	5	2	- ,90 p	3
6	- ,26 s	1	2	- ,67 s	2 (?)
6	0 p	0 2)	3	0 p	0
6	+ ,26 s	12 (?) (a)	3	+ ,66 s	7 × ,10
4	+1,24 p		2	+ ,93 p	9
3	+1,50 s		1+	+1,78 s	18
2	[+3,02 s]				

$\lambda = 4068,9$			$\lambda = 4055,2$			$\lambda = 3368,01$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
2	-1,55 s	2)	2	-1,11 s	2 × ,53	1	-1,71 s	4 × ,43
2	-1,16 p		6	- ,56 p	1	8	-1,25 p	3
2	- ,49 s		8	- ,53 s	1	2	- ,88 s	2
6	0 p		8	0 p	0	3	0 p	0
2	+ ,49 s		4	+ ,49 p	3)	2	+ ,88 s	
2	+ ,83 p		8	+ ,53 s		8	+1,25 p	
2	+1,55 s		2	+1,11 s		1+	+1,68 s	

1) Die schwache, mittlere parallele Komponente ist unsymmetrisch.

2) Die Linie ist unsymmetrisch in den Intensitäten, mit einer möglichen Extrakomponente nach der violetten Seite. Dies kann eine fremde Linie sein. Sie erscheint nicht auf den Platten mit schwächerem Felde.

3) Das äußere, schwache parallele Paar von Komponenten ist nicht symmetrisch.

Die folgenden 16 Linien haben je sechs Komponenten.

$\lambda = 4590,81$			$\lambda = 4438,23$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
2	-1,74 s	3 × ,55	2	-1,57 s	3 × ,55
6	-1,11 p	2	6	-1,07 p	2
2	-,55 s	1	2	-,57 s	1
2	+,55 s		2	+,55 s	6(?) × ,10
5	+1,11 p		6	+1,07 p	11
2	+1,67 s		2	+1,60 s	16

$\lambda = 4431,70$			$\lambda = 4403,67$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
6	-2,73 s	5 × ,55	5	-2,11 s	8 × ,26
6	-1,67 s	3	15	-,76 p	3
12	-1,12 p	2	12	-,48 s	2
12	+1,12 p		12	+,48 s	
6	+1,67 s		15	+,76 p	
6	+2,74 s		5	+2,11 s	

$\lambda = 4110,29$			$\lambda = 4040,49$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
6	-1,54 s	4 × ,39	2	-2,08 s	8 × ,26
8	-1,17 p	3	10	-,77 p	3
1+	-,77 s	2	8	-,51 s	2
1+	+,77 s		8	+,51 s	
8	+1,17 p		10	+,77 p	
6	+1,54 s		2	+2,12 s	

$\lambda = 3554,31$			$\lambda = 3507,80$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
2	-2,67 s	6(?) × ,43	6	-2,78 s	
6	-1,72 s	4	1+	-[1,05] s	
10	-,42 p	1.	5	-,90 p	
10	+,42 p	4 × ,10	5	+,90 p	
6	+1,72 s	17	1+	+ [1,08] s	
2	+2,67 s	27	6	+2,75 s	

$\lambda = 3498,00$			$\lambda = 3483,70$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
1+	-2,51 s	5 × ,50	4	-1,82 s	5 × ,36
6	-1,48 s	3	16	-1,08 s	3
3	-,44 p	1 (?)	20	-,38 p	1
2	+,44 p		20	+,38 p	
6	+1,48 s		16	+1,08 s	
1+	+2,45 s		4	+1,80 p	

$\lambda = 3482,96$			$\lambda = 3396,51$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
4	-1,10 s	3 × ,36	2	-1,06 p	3 × ,34
4	-,72 p	2	6	-,67 s	2
4	-,70 s	2	6	-,33 p	1
4	+,70 s		6	+,33 p	
6	+,72 p		6	+,67 s	
4	+1,10 s		2	+,95 p	

$\lambda = 3323,21$			$\lambda = 3318,70$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
8	-1,91 s	5 × ,38	—	-[1,53] s	
2	-[1,15] s	3	1+	-[,72] s	
12	-,41 p	1	5	-,69 p	
12	+,41 p		5	+,69 p	
2	+ [1,15] s		1+	+ [,74] s	
8	+1,91 s		5	+1,45 s	

$\lambda = 3313,89$			$\lambda = 3155,90$		
$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
1+	-[2,39] s	6 × ,40	2	-2,10 s	8 × ,26
8	-1,69 s	4	6	-,77 p	3
6	-,40 p	1	8	-,51 s	2
6	+,40 p	4 × ,10	8	+,51 s	
8	+1,68 s	17	6	+,77 p	
1+	+ [2,39] s	24	2	+2,10 s	

Die elf folgenden Linien haben je fünf Komponenten.

$\lambda = 5850,5$			$\lambda = 4236,23$			$\lambda = 4187,30$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
8	-1,42 s	3 × ,48	8	-1,47 s		5	-2,92 s	9 × ,32
4	- ,49 p	1	2	- ,66 p		4	-1,26 p	4
2	0 s	0	4	0 p		8	0 p	0
3	+ ,49 p		2	+ ,66 p		4	+1,24 p	
4	+1,44 s		8	+1,47 s		5	+2,92 s	
				[2,20]? s				

$\lambda = 4061,70$			$\lambda = 4046,30$			$\lambda = 3501,50$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
10	-1,79 s	7 × ,26	2	-1,65 s	2 × ,83	6	-2,00 s	3 × ,67
4	- ,52 p	2	4	- ,84 p	1	4	- [70] p	1
6	0 p	0	8	0 s		2	0 s	0
3	+ ,51 p		4	- p		2	+ [70] p	7 × ,10
10	+1,79 p		2	+1,65 s		4	+2,00 s	20

$\lambda = 3471,31$			$\lambda = 3432,59$			$\lambda = 3376,42$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
6	- ,87 s	9 × ,10	2	-1,71 s		2	-1,10 p	3 × ,37
12	- ,30 p	3	8	- ,94 p		2	- ,38 p	1
6	+ ,30 p	3	15	0 s		10	0 s	0
4	+ ,49 s	5	8	+ ,94 p		2	+ ,38 p	
2	+1,20 s	12	2	+1,71 s		1+	+1,17 p	

$\lambda = 3271,30$			$\lambda = 3099,42$		
$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$A$
2	- [1,38] s		1+	-	
8	- ,63 p		5	1,31 p	
12	0 s		3	0 p	
8	+ ,63 p		5	1,31 p	
2	+ [1,38] s		1+	-	

Linie 5850,5 ist unsymmetrisch in der Intensität. Die Linie 3471,31 ist unsymmetrisch sowohl in der Intensität als auch in der Zerlegung. Duplikate sind nicht vorhanden.

Die folgenden 89 Linien sind in vier Komponenten zerlegt.

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
4582,50	3	$\mp 1,02 s$	$2 \times, 51$	4017,16	6	1,13	$3 \times, 42$
	2	,52 p	1		8	,43	1
4456,50	30	,83	$3 \times, 28$	4004,51	2	1,00	$5 \times, 20$
	30	,56	2		5	,79	4
4455,64	2	1,20	$3 \times, 42$	4003,28	8, 10	2,05	$7 \times, 29$
	2	,84	2		6, 4	,29	1
4455,08	12	1,21	$3 \times, 42$	3999,18	100	1,17	$3 \times, 42$ (?)
	15	,46	1		100	,85	2
4429,28	3	1,58	$3 \times, 51$	3973,68	20	1,14	$2 \times, 57$
	5, 3	,49	1		15	,57	1
4420,70	15	1,82		3934,99	20	1,14	$2 \times, 57$
	15	,71			15	,57	1
4414,80	20	1,58	$5 \times, 32$	3916,16	25	,85	$4 \times, 22$
	20	,63	2		20	,24	1
4413,28	12	1,76		3894,00	5, 3	[ ,89]	$4 \times, 22$
	15	,53			2, 4	[ ,67]	3
4394,73	—	—		3891,61	25	1,28	$13 \times, 10$
	7, 5	,60			25	,70	7
4349,10	2	[1,23]	$3 \times, 40$	3890,58	30	1,29	$4 \times, 30$ ?
	2	,77	2		30	,29	1
4312,47	4	1,27	$3 \times, 42$	3817,80	30, 20	,81	
	4	,41	1		20	,35	
4309,20	8	1,25	$3 \times, 42$	3782,45	3, 5	[ ,72]	
	8	,85	2		7	,73	
4256,66	6	1,50	$6 \times, 25$	3674,98	50	,63	$3 \times, 21$
	6, 4	,27	1		50	,42	2
4224,42	—	—		3663,81	20	1,27	$3 \times, 42$
	5	1,08			15, 12	,42	1
4199,30	15	1,47	$3 \times, 48$	3650,90	6	1,49	$2 \times, 75$
	12	,46	1		5	,76	1
4077,27	—	—		3634,33	10	1,36	$4 \times, 34$
	5	,38			10, 6	,35	1
4071,30	8	1,68		3629,29	2	1,09	
	10	,58			2	,71	
4043,77	15	1,48	$3 \times, 50$	3624,10	25	1,16	
	15	,54	1		25, 20	,33	
4036,10	20	1,30	$4 \times, 33$	3613,30	40	[1,03]	
	20	,67	2		30	,95	
4034,30	6	1,33	$4 \times, 33$	3612,61	3	,59	
	4	,32	1		3	,41	
4031,57	2	1,66	$4 \times, 42$	3588,15	20	,58	$2 \times, 29$
	3	,41	1		20	,29	1
4025,16	25	[1,39]		3578,40	20	$\mp 2,01 s$	$7 \times, 29$
	25	,73			20, 15	,28 p	1
4024,20	25	$\pm 1,54 s$	$3 \times, 51$	3569,03	2	[—]	
	20	,55 p	1		2	,47	

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$A$
3568,32	6	1,17	$4 \times, 30$	3357,42	25, 20	,59	$3 \times, 20$
	6	,90	3		25, 20	,40	2
3552,20	50	1,27	$3 \times, 42$	3338,07	4	1,98	
	50	,77	2 (?)		2	1,17	
3530,17	6	1,21	$3 \times, 42$	3310,10	4	—	
	5, 4	,45	1		4	1,45	
3514,79	4	1,23	$3 \times, 42$	3296,59	6	1,49	$3 \times, 50$
	4	,84	2		4	[,47]	1
3505,67	60	1,67	$4 \times, 42$	3287,46	2	—	
	60	,41	1		2	,54	
3485,48	10	1,74		3284,89	20	,65	$2 \times, 33$
	8	1,11			20	,35	1
3480,59	15	1,57	$3 \times, 51(?)$	3274,14	4	1,46	$2 \times, 75$
	15	,98	2		4	,78	1
3478,98	2	[,87]		3264,96	4	1,46 s	$3 \times, 50$
	6	,50			4	[,51] p	1
3470,10	2	[1,59]	$6 \times, 27$	3229,00	15	1,36	$3 \times, 45$
	4	1,33	5		15, 12	,46	1
3460,10	2, 3	[1,22]		3213,01	4	1,10	$2 \times, 53(?)$
	3	,72	2		4	,50	1
3454,71	3	,61	$1 \times, 60$	3182,15	—	—	
	4	1,18	2		5	,67	
3440,54	5	0, +	$p > s$	3181,79	8	1,56	
	6	1,11			8	1,45	
3437,30	25	1,42	$2 \times, 71$	3178,30	8	1,65	$4 \times, 42$
	25	,72	1		8	,87	2
3434,08	5	1,58	$4 \times, 39$	3166,48	—	—	
	10	1,19	3		6	,61	
3424,97	4	,98	$2 \times, 42(?)$	3165,68	4	1,60	
	10, 8	,41	1		4	,49	
3413,55	2	[1,55]	$13 \times, 12$	3164,54	12	1,09	$11 \times, 10$
	4	1,43	12		6	,40	4
3394,96	4	1,76		3157,19	6	1,16	$3 \times, 42(?)$
	4	,94			3	,81	2
3378,47	4	—		3111,09	4	1,46	
	4	1,43			6	,55	
3377,61	8	1,45		3095,29	8	1,25	$5 \times, 25$
	6, 4	,61			8	,76	3
3369,42	4	1,64	$4 \times, 42$	3031,04	3	—	
	4	,44	1		2	,66	
3364,00	8	$\mp 1,33 s$	$3 \times, 42$				
	8	,84 p	2				

Eine auffallende Verwandtschaft zwischen den Komponenten einer Linie scheint zwischen einer großen Zahl dieser Quadruplette zu bestehen. Das Intervall von 0,42 wiederholt sich sehr oft bei vielen Linien, aber die Faktoren, mit denen dies Intervall multipliziert werden muß, um die Zerlegungen der Linien zu bekommen, sind ganz verschieden, so daß es wenig Duplikatlinien gibt. Einige von diesen Linien sind offenbar Paare.

Die folgenden 410 Linien sind Triplette.

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$
5665,4	2, 4	$\mp 1,25$	4645,01	6, 12	$\mp ,76$
36,0	1+, 3	[,89]	34,20	15, 30	1,09
5504,7	6, 12	,59	29,33	6, 12	1,20
02,5	6, 12	,99	26,62	8, 15	1,21
5492,2	5, 10	,88	14,20	6, 12	1,08
69,8	8, 16	,56	04,59	3, 6	2,84
65,6	1+, 3	[1,01]	02,80	10, 20	1,27
53,8	6, 12	,66	4584,44	1+, 3	[1,02]
46,0	6, 10	,76	76,37	1+, 3	,71
00,7	8, 15	,68	75,78	15, 30	,91
5885,6	8, 15	1,24	74,78	6, 12	,94
57,5	8, 15	,66	65,68	3, 6	,95
5191,7	10, 20	1,30	54,29	8, 16	1,10
43,5	6, 12, 8	,62	53,25	3, 6	,54
38,4	10, 20	,62	42,49	12, 25	1,59
14,2	2, 4	[,90]	40,19	2, 6	[1,31]
5079,6	1+, 3	[,62]	36,00	10, 20	,94
66,9	2, 5	,95	23,33	3, 6	1,35
4839,3	2, 5, 4	,75	07,39	8, 15	1,10
28,5	4, 6, 3	,70	4497,27	30, 60	,94
24,8	4, 8	1,27	94,78	15, 30	1,20
16,1	12, 24	,78	85,71	2, 4	[2,35]
10,0	4, 8	1,19	82,72	4, 8	1,24
06,5	4, 8	1,27	81,00	5, 10	1,28
4789,3	3, 6	,95	70,80	10, 20	1,08
85,6	6, 12	,99	68,98	3, 8	1,29
72,1	15, 30	,90	67,12	6, 12	1,58
62,8	2, 4	1,13	61,50	8, 15	1,18
39,6	20, 4	1,04	60,57	2, 4	1,27
19,3	8, 16	1,17	50,71	5, 10	2,73
12,2	3, 6	1,31	43,31	30, 60	1,07
10,3	25, 50	1,18	29,55	1+, 3	[1,61]
08,3	2, 4	[1,41]	27,44	8, 15	1,09
4688,7	5, 8	1,14	04,98	6, 12	1,44
88,0	30, 60	1,32	4383,90	6, 12	1,31
85,5	3, 8	1,11	80,12	50, 100	1,15
83,6	8, 16	1,19	73,28	1+, 3	[2,32]
67,4	1+, 3	[1,24]	71,27	20, 40	1,18
62,0	3, 8	1,05	66,69	15, 30	1,22
57,9	4, 8	1,18	61,01	6, 12	1,62



$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$
4360,05	50, 100	$\mp 1,26$	4218,60	4, 8	$\mp 1,86$
58,95	5, 10	1,32	15,95	4, 8	,84
48,15	50, 100	1,12	15,50	6, 12	1,42
46,70	5, 10	,84	12,17	25, 50	,62
43,59	1+, 3	[1,23]	11,50	4, 8	1,57
43,23	2, 4	1,06	10,87	10, 20	1,57
41,40	5, 10	1,36	09,21	50, 100	,97
39,80	3, 6	1,86	01,69	20, 50	1,69
37,90	8, 15	1,34	4196 32	8, 15	1,35
33,59	15, 30	1,24	95,00	10, 20	1,84
24,24	8, 15	1,06	94,66	2, 4	1,20
19,24	4, 8	1,24	92,03	4, 8	[1,14]
17,57	12, 25	1,26	91,75	3, 5	,77
09,99	4, 8	1,68	87,80	20, 30	1,60
04,92	8, 15	1,45	86,89	20, 30	1,63
03,12	20, 40	1,67	83,51	10, 20	1,77
02,80	2, 4	1,67	80,08	25, 40	1,40
02,10	8, 16	,88	68,90	6, 10	1,28
4297,00	12, 25	1,50	66,60	15, 30	1,50
95,08	25, 30	1,69	61,48	30, 50	,71
93,41	15, 30	,75	53,96	8, 15	2,38
91,54	5, 10	1,63	52,87	15, 30	1,59
91,38	4, 8	1,62	51,23	20, 50	1,39
86,78	6, 12	,76	49,43	150, 300	1,27
82,53	8, 15	1,82	47,53	6, 10	1,20
77,60	6, 12	1,42	40,70	5, 10	1,86
76,91	6, 12	1,67	38,02	6, 10	,33
74,95	6, 12	1,20	35,85	10, 20	1,50
65,17	4, 8	1,52	34,46	4, 8	[1,66]
61,65	6, 12	1,11	21,68	12, 20	1,70
61,42	2, 5	[,90]	08,60	10, 20	1,67
53,76	8, 15	2,14	07,75	6, 10	,99
43,74	2, 4	[1,44]	4099,50	4, 6	[1,89]
41,98	20, 40	1,27	96,80	15, 30	,90
41,50	15, 30	1,11	94,42	6, 10	1,46
39,58	30, 20	1,49	91,00	6, 10	,66
37,57	4, 8	2,13	90,70	30, 50	,91
36,81	6, 12	[,85]	89,98	8, 15	1,00
34,89	8, 16	1,25	87,88	5, 10	1,74
31,88	10, 20	1,34	84,50	8, 15	1,18
27,98	40, 60	1,51	83,29	6, 12	1,58
22,67	4, 8	,70	81,48	30, 50	1,33

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$
4078,49	6, 12, 8	$\mp 1,66$	3916,80	6, 12	$\mp 1,42$
76,70	8, 15	1,26	14,59	10, 20	,94
75,09	12, 20	1,67	00,08	2, 4	[1,65]
72,90	40, 75	1,27	3897,82	5, 10	1,43
64,88	25, 50	1,05	96,73	10, 20	1,18
60,78	6, 10	1,03	92,19	6, 12	1,21
58,78	4, 8	,88	85,61	12, 25	1,11
55,90	15, 25	1,32	79,21	10, 20	1,35
54,60	2, 4	,56	77,78	12, 25	1,10
50,52	30, 50	1,37	64,57	25, 50	1,32
48,90	30, 50	1,34	64,12	30, 50	1,20
45,90	25, 40	,61	49,48	15, 25	1,35
42,49	8, 15	[1,88]	47,22	12, 20	1,28
41,90	10, 20	[1,64]	43,30	25, 50	1,05
30,87	2, 4	,96	36,98	75, 150	1,24
29,88	30, 50	1,77	36,18	25, 50	,76
29,17	6, 12	1,74	22,60	15, 30	,85
24,70	20, 40	[1,39]	00,91	5, 10	1,44
18,60	15, 30	1,02	3796,71	30, 50	1,80
12,48	8, 15	,94	92,55	10, 20	1,38
07,80	10, 20	1,08	91,60	15, 25	1,52
05,02	6, 12	[1,57]	86,80	4, 8	1,34
3991,31	100, 150	1,08	82,99	3, 6	[ ,92]
89,65	10, 15	1,33	82,45	3, 6	[ ,72]
84,90	10, 20	1,57	72,29	10, 20	1,55
81,79	20, 40	1,35	66,99	50, 100	1,15
78,86	6, 12	1,47	59,30	3, 6	1,27
78,35	2, 4	[1,04]	57,99	12, 25	1,31
77,60	10, 20	1,06	51,85	75, 150	1,02
75,47	12, 30	1,22	50,84	10, 20	1,30
68,39	10, 20	1,16	46,18	50, 100	1,19
66,80	10, 20	1,69	38,32	6, 10	1,47
61,71	12, 25	1,29	37,54	4, 8	1,03
58,39	75, 125	,98	35,15	12, 20	1,52
56,90	3, 6	,62	31,50	30, 50	,97
41,75	10, 15, 8	1,01	29,98	8, 15	1,87
36,28	12, 25	1,88	27,90	15, 20	1,60
31,55	2, 4	1,66	19,02	8, 12	1,59
29,71	30, 50	1,14	14,99	30, 50	1,46
26,96	3, 6	1,19	14,30	6, 10	2,05
20,35	2, 4	[1,67]	09,51	40, 75	1,20
18,25	1+, 3	[ ,50]	3698,41	75, 125	1,26

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$
8697,70	20, 40	$\mp 1,28$	3526,00	25, 40	$\mp 1,70$
79,80	1+, 3	[1,37]	21,01	12, 20	1,93
79,10	15, 25	1,24	19,72	25, 40	1,19
72,81	3, 5	2,85	10,61	8, 12	1,72
71,49	25, 40	,99	09,48	20, 30	1,23
68,69	15, 25	1,73	06,23	10, 15	1,89
67,28	6, 12	1,32	05,88	75, 125	[1,44]
62,32	10, 20	,95	00,33	5, 10	1,04
61,10	3, 5	,57	3499,78	20, 30	1,64
55,72	8, 15	1,74	96,40	60, 100	1,10
53,61	2, 4	1,17	83,17	3, 5	[1,38]
51,65	2, 4	[1,44]	81,36	50, 100	1,19
36,69	15, 25	1,69	79,58	10, 15	[1,07]
33,70	12, 20	1,29	78,68	8, 12	1,63
30,80	20, 40	1,89	78,45	6, 10	1,74
19,22	6, 12	,83	63,23	30, 50	1,05
12,13	30, 50	1,44	61,22	6, 10	1,38
07,60	15, 30	1,48	57,75	25, 30	1,33
01,40	40, 75	1,24	57,30	2, 3	[1,98]
00,11	10, 15	1,11	56,02	3, 5	,59
8588,96	3, 6	1,71	47,50	10, 15	,66
88,51	12, 20	1,66	46,71	5, 8	,88
86,22	15, 30	,75	43,69	10, 15	,71
77,74	5, 8	1,16	40,70	2, 3	[1,35]
77,10	50, 75	1,39	38,39	100, 150	1,25
75,89	15, 25	1,35	30,73	40, 40	1,32
72,70	75, 125	1,04	27,23	1+, 3	[1,76]
70,25	6, 12	1,11	24,00	2, 4	1,49
66,30	15, 25	1,23	19,76	3, 6	,81
65,61	10, 20	,93	19,22	6, 6	2,02
59,23	6, 10	,80	14,87	15, 15	,86
56,89	75, 125	,94	10,44	30, 25	1,24
50,67	8, 20	1,40	08,23	12, 10	,52
49,73	20, 30	1,60	05,03	25, 20	,98
47,90	20, 30	1,39	03,89	12, 10	,60
42,87	40, 60	1,23	03,10	10, 8	1,69
39,17	5, 8	1,77	3399,95	1+, 3	[1,61]
37,11	10, 15	1,24	99,51	10, 15	,63
35,30	6, 10	1,28	96,81	2, 3	1,06
33,35	12, 20	1,33	94,96	3, 5	1,76
31,00	10, 20	1,17	93,36	15, 12	1,62
27,58	15, 25	1,19	92,20	75, 75	1,26

$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta\lambda/\lambda^2$
3388,49	40, 40	$\mp 1,63$	3234,24	10, 12	$\mp 1,19$
88,07	40, 40	,75	31,89	40, 50	1,71
83,90	2, 4	,89	29,00	15, 20	1,37
74,84	30, 15	1,50	22,61	8, 10	1,28
73,61	15, 8	1,04	14,35	40, 50	1,70
73,05	4, 6	1,05	12,17	8, 12	1,12
70,73	4, 6	1,52	3192,11	8, 12	1,27
61,35	4, 6	1,15	91,31	4, 6	,93
60,61	4, 6	1,50	83,08	30, 40	1,14
60,18	12, 10	1,03	61,12	2, 4	,94
56,28	25, 20	1,73	57,94	4, 8	,96
54,59	12, 10	1,48	38,88	20, 30	1,14
49,59	4, 4	1,12	37,08	2, 4	[1,43]
49,23	2, 2	1,02	33,70	15, 20	1,17
45,00	15, 15	1,14	32,22	2, 4	[1,09]
44,00	1+, 3	1,18	29,96	20, 30	1,01
42,10	1+, 3	1,09	29,38	20, 30	,95
27,05	15, 12	1,26	26,10	15, 20	,55
19,19	8, 6	1,63	25,33	1+, 3	[1,03]
11,53	3, 3	1,73	20,90	4, 8	1,32
06,48	30, 20	1,11	11,09	6, 10	1,46
05,33	25, 25	1,39	06,79	25, 40	1,32
02,89	8, 6	1,43	3055,00	15, 25	1,20
3288,99	12, 10	1,92	36,57	8, 12	1,55
86,01	8, 8	1,79	29,63	6, 10	1,23
85,89	2, 2	1,78	28,18	10, 15	1,00
83,09	10, 8	1,32	20,58	5, 8	1,29
80,92	2, 2	,69	19,96	1+, 3	1,19
75,28	2, 2	1,24	11,88	4, 6	1,11
74,14	4, 3	1,46	03,88	6, 10	1,37
73,22	40, 50	1,45	2985,53	4, 6	,75
69,81	4, 4	1,38	81,18	3, 5	[1,60]
60,24	4, 4	1,42	79,35	2, 4	1,29
50,62	10, 4	1,98	78,21	4, 6	1,55
47,72	6, 6	1,14	69,77	6, 10	,56
42,32	3, 3	1,38	69,10	6, 10	1,58
41,26	20, 20	1,14	62,81	5, 10	1,05
36,75	3, 4	1,68	55,92	8, 12	1,11

Die Zirkontripletten sind auf Serien hin nicht genau untersucht worden. Solch eine Untersuchung von so vielen Linien würde eine große Menge Zeit in Anspruch nehmen.

Die folgenden 29 Linien sind anscheinend nicht zerlegt.

$\lambda$	$i$	$B$	$\lambda$	$i$	$B$
5508,5	8	$D$	4030,26	8	<sup>3)</sup>
5485,4	8		3989,27	2	$n i$
5136,0	10		00,71	15	<sup>4)</sup>
4851,8	6	$b D$	3781,80	8	<sup>5)</sup> $D$
15,4	4	$D$	24,94	5	
4400,58	6	$D$ <sup>1)</sup>	06,79	5	$D$ breit
4273,80	12	<sup>2)</sup>	3657,01	2	<sup>6)</sup>
66,96	4		3549,90	5	
50,89	1+	$D$ breit	3431,71	8	<sup>2)</sup>
40,59	20	$A$	3362,87	8	<sup>4)</sup>
13,45	5	$A$	3354,08	3	$n i$ <sup>7)</sup>
4181,13	8		3314,70	15	<sup>2)</sup>
40,18	5	$D$ etwas	3131,23	1+	$D$ breit
28,08	12	$A$	3013,44	1+	<sup>8)</sup>
4044,80	20	$A$			

Die meisten dieser Linien sind, wie die Noten angeben, wahrscheinlich Linien eines anderen Typus, deren Komponenten zu kleine Zerlegung haben und zu diffus sind, um eine

1) Anzeichen eines schwachen Paares externer Komponenten.

2)  $s$ -Komponente starkes Zentrum, mit einem breiten Hintergrunde von Zerstreuung an beiden Seiten.  $p$ -Komponente breit.

3)  $p$ -Komponente verbreitert.

4) Breite Linie für  $s$ -Komponente, am schärfsten und stärksten an den Ecken mit weichem Zentrum,  $p$ -Komponente scharf.

5) Die wirklichen Komponenten können durch ein Carbonband verdeckt sein.

6) Möglicherweise getrennt, aber zu schwach.

7) Nicht identifiziert. Es kann kaum Exner und Hascheks Linie 3353,80  $\lambda$  sein.

8) Zu schwach und diffus. Kann vielleicht Dublette sein. Zu weit im Violett für genauere Analyse.

Analyse zu gestatten. Die mit  $\Delta$  bezeichneten Linien sind *ziemlich sicher* unzerlegt; und die, die nicht bezeichnet sind, sind *wahrscheinlich* unzerlegt. Die in der Bemerkung mit 2) bezeichneten Linien sind sehr eigentümlich und wahrscheinlich gleichartig. Die Linien 5736,0, 4240,39, 3900,71 würden eine Serie bilden, aber das nächste Glied um 3750 herum und die folgenden Glieder sind nicht vorhanden.

## VII. Osmium.

$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$	$\lambda$	$i$	$\Delta \lambda / \lambda^2$
4420,63	25	$\mp 1,20 s$	3794,05	4	$\mp 1,29$
	25	$,70 p$	90,28	6	1,83
4395,08	4	1,49	82,37	12	1,82
28,84	4	1,19	52,71	20	1,63
11,15	6	,94	3598,26	2+	[1,55]
4294,17	8	$\left\{ \begin{array}{l} 1,18 \\ ,47 \end{array} \right.$	3561,04	8	1,35
61,01	20	1,95	59,96	4	1,58
12,02	12	1,72	28,76	5	1,61
4175,74	5	1,49	04,83	4	1,55
73,42	10	1,44	3402,03	3	1,50
35,95	15	1,97	3301,75	12	1,68
12,17	10	1,65	3268,09	6	1,61
4091,99	3	1,81	3262,44	4	1,37
66,90	8	1,54	3156,38	4	1,62
3977,38	6	1,54	3058,77	8	1,55
63,79	8	1,59	2909,19	10	1,40
3882,03	7	1,65			

Osmium wurde als eine Substanz ausgewählt, die weniger Linien besitzt, wobei einige Typen sich durch einen großen Bereich des Spektrums wiederholen. Mit Ausnahme eines schwachen Quadruplett sind die Linien alle Triplette mit Zerlegungen zwischen ,70 und 1,97. Es gibt eine Anzahl von Paaren ähnlicher Zerlegung, aber nicht genug Vertreter für eine Serie. Wie man sieht, sind die Spektrallinien nicht stark;

daher ist eine lange Exposition im magnetischen Felde erforderlich. Ein Charakteristikum der Komponenten ist ihre große Schärfe. Die nicht verzeichneten *p*-Komponenten haben sehr gleichförmig die doppelte Intensität der *s*-Komponenten.

#### VIII. Vergleichung der Substanzen.

Es ist wünschenswert, die oben behandelten Substanzen mit solchen früher beobachteten zu vergleichen, welche Serien zeigen und sich auch im Magnetfelde entsprechend verhalten. Die Komponenten der beiden Yttriumlinien 4358,91 und 3195,80, die genaue Duplikate sind, wie man es bei Serien erwartet, entsprechen sechs von den neun Komponenten der Quecksilberlinie 5461 der zweiten Nebenserie. Das Quadruplett 4167,65 entspricht vier Komponenten des Bariumsextuplets 5854. Das Quadruplett 3982,75 entspricht vier Komponenten der dreizehn Komponenten der Quecksilberlinie 3663,5. Die übrigen Komponenten bei diesen drei Linien fehlen aber nicht deshalb, weil sie zu schwach sind, denn die betreffenden sind keine schwachen Linien.

Die zwei Zirkonlinien mit elf Komponenten haben zwei Paar Komponenten ähnlich zwei Paaren von Komponenten in der Neunkomponentenquecksilberlinie 5461. Sie haben zwei andere Paare von Komponenten, die in der Bariumhauptserie mit größerer Wellenlänge, Linie 4934, wiederkehren. Ihr eines übrigbleibendes Komponentenpaar findet sich in der Bariumhauptserie mit kleinerer Wellenlänge, Linie 4554. Das heißt, die Komponenten dieser beiden Linien kommen in drei Serientypen vor. Es gibt noch andere Linien sowohl bei Yttrium wie bei Zirkon, für deren Komponenten derartige Parallelen aufgestellt werden können, wenn man mehr als eine Linie von Barium und Quecksilber benutzt. Solch ein Vergleich weist aber eher auf eine Differenz, als auf eine Identität im Charakter der Linien hin.

Die obigen Tabellen zeigen, daß die Abstände der Komponenten der Linien vielfache von Grundintervallen sind, sowie daß diese Intervalle sich häufig wiederholen. Verschiedene Linien sind nur dann vollständig identisch, wenn sie dasselbe

Intervall, in demselben Vielfachen zeigen. Man darf sogar verlangen, daß die Komponenten auch dieselbe relative Intensität haben. Dies ist die Bedingung, die bei den bisher festgestellten Haupt- und Nebenserien erfüllt ist. Die Abstände in den Quadrupletten der Hauptserien sind das Vier- und Zweifache des Intervalles  $0,37 (\Delta\lambda/\lambda^2)$  für die Feldstärke 24400 und die der Sextuplette der Hauptserien sind das Fünf-, Drei- und Einfache desselben Wertes.

Während ich mit der Untersuchung dieser Gesetzmäßigkeiten beschäftigt war, wurde eine Untersuchung, die sich mit der gleichen Frage befaßt, von C. Runge publiziert.<sup>1)</sup> Ich habe demgemäß das ganze Material, das Runge's Arbeiten und die vorstehenden Beobachtungen enthalten, im folgenden systematisch geordnet in einer Tabelle eingetragen, was die Verhältnisse klarer als jede wörtliche Beschreibung veranschaulicht. Ein konstantes Intervall, das mit den gleichen Zahlen multipliziert auftritt, bedingt einen Typus nach dem Preston'schen Gesetze. Von Runge's Typen habe ich nur die aufgenommen, die bei meinen Messungen sich gleichfalls ergeben haben.

Der näheren Erklärung halber sei gesagt, daß der Wert „a“ in der folgenden Tabelle der Zerlegung von 1,11 für die vorausgesetzte Feldstärke entspricht; es ist dies die Zerlegung, die von C. Runge als die des „normalen Triplett“ bezeichnet ist. Dieses Triplett gab ihm den Wert  $1,75 \times 10^7$  für  $e/m$  (Ladung durch Maße) in der Gleichung

$$a = \Delta\lambda/\lambda^2 = \frac{e}{m} \cdot \frac{H}{4\pi c},$$

$c$  ist die Geschwindigkeit des Lichtes und  $H$  die Feldstärke. Runge spricht dann folgendes allgemeine Gesetz aus:

„Die bisher beobachteten komplizierten Zerlegungen von Spektrallinien im magnetischen Felde zeigen die folgende Eigentümlichkeit: Die Abstände der Komponenten von der Mitte sind Vielfache eines aliquoten Teiles des normalen Abstandes „a“ (s. oben). Sicher beobachtet sind bisher die Teile  $a/2$ ,  $a/3$ ,  $a/4$ ,  $a/5$ ,  $a/6$ ,  $a/7$ ,  $a/11$ ,  $a/12$ .

1) C. Runge, Physik. Zeitschr. 8. p. 15. 1907.



Tabelle der Intervalle.

Intervalle od. approx. Teil von „a“	Vielfache der Intervallfaktoren	Linien vorhanden	Substanz, zu der der Typus gehört	Bemerkungen	$\lambda$
(a/11) ,10	22, 15, 12, 7	1	Zr		8459,1
	22, 16, 10, 9	1	Zr		4440,80
	13, 7	1	Zr		3891,61
	15, 13, 11, 2, 0	1	Ne	9)	
	20, 16, 14, 12, 8, 4	1	Hg	4) 1 N. S.	8655,
a/9 (?) ,12	12, 7	1	Os		4420,63
	7, 4	1	Y		5510,1
,18	7, 5, 4, 3, 2	1	Y		4235,89
a/6 { ,185 {	10, 9, 8, 7, 6, 2, 1, 0	1	Ne	9)	
	14, 9, 5, 2, 0	1	Ne		
	9, 7, 5, 2, 0	1	Y		4398,21
	9, 6, 4, 3	1	Y		4083,89
(2 a/11) ,20	7, 6	1	Y		4682,5
	5, 1	1	Y		4375,11
	5, 2	1	Y		4177,68
	5, 4	1	Zr		4004,51
	10, 8, 7, 6, 4, 2	1	Hg	9)	
,21	3, 2	1	Zr		3674,98
(a/5) ,22	9, 7, 3, 1	1	Y		4236,10
	4, 3	1	Zr		3894,00
	4, 1	1	Zr		3916,16
	8, 7, 6, 5, 2, 1	1	Ne		
(2a/9)? ,25 {	8, 5, 4, 3		Cu, Ag, Al, Tl	1 N. S. 9)	
	8, 5, 4, 3		Ba	1 N. S. 1)	
	8, 4		Cu, Ra, Ag, Tl	1 N. S. 1)	
	6, 5, 1, 0	1	Zr		4171,65
(3 a/13)? ,26 {	6, 1	1	Zr	3 a/11 (5, 1)	4256,66
	6, 5, 3, 0	1	Zr	a/11 (15, 14, 8, 0)	4258,31
	8, 3, 2	3	Zr	a/11 (21, 8, 5) Vgl. Zr 6 Komp.	
a/4 { ,265 {	7, 2, 0	1	Zr	a/11 (18, 5, 0)	4061,70
	8, 5, 3, 2, 0	1	Y		3584,71
	6, 5	1	Zr	a/10 (16, 13)	3470,10
	6, 5, 4, 1, 0	1	Ne		
	7, 5, 4, 3	2	Zr	Vgl. Zr 8 Komp.	
	3, 2	1	Zr		4456,50
,29 {	7, 1	2	Zr	$\lambda = \{$	4003,28
	2, 1	1	Zr		8578,40
					8588,15

Intervalle od. approx. Teil von „a“	Vielfache der Intervall- faktoren	Linien vorhanden	Substanz, zu der der Typus gehört	Bemerkungen	$\lambda$
3 a/11	{ ,30 }	5, 2 (?)	1 Ba		5971,9
		4, 1	1 Y		3883,10
		4, 1	1 Zr		3890,58
		4, 3	1 Zr		3568,32
	{ ,305 }	6, 3, 2, 0	1 Zr	a/11 (18, 9, 7, 0)	4093,32
3 a/10	{ ,32 }	9, 4, 0	1 Zr		4187,30
		5, 2	1 Zr		4418,80
	{ ,33 }	4, 2	1 Zr		4034,30
		4, 1	1 Zr		4081,57
		2, 1	1 Zr		3284,89
a/3	{ ,34 }	3, 2, 1	1 Zr		3896,51
		4, 1	1 Zr		3634,33
	{ ,36 }	5, 3, 1	1 Zr		3483,70
		3, 2, 2	1 Zr	4)	3482,96
		5, 3, 1	2 Ba	} H. und 2 N. 2)	
4 a/3	{ ,37 }	4, 2	2 Ba		
		4, 2	1 Y		3200,44
		3, 1, 0	1 Zr		3876,42
	{ ,38 }	6, 4, 3, 2, 1, 0	2 Zr	Vgl. Zr 11 Komp.	
		5, 3, 1	1 Zr		3323,21
(4 a/11)	{ ,39 }	5, 1, 0	1 Y		4477,1
		4, 1, 0	1 Y		3951,76
		4, 3, 2	1 Zr		4110,29
	{ ,40 }	4, 3	1 Zr		3434,08
		4, 3, 2, 1, (0?)	1 Hg	1 N. II. h.	3125,8
3 a/8	{ ,42 }	3, 2	8 Zr	} Vgl. Zr- Quadrupletten- Tabelle	
		3, 1	6 Zr		
		4, 1	3 Zr		
		4, 2	2 Zr		
	{ ,43 }	2, 1	1 Zr		
5 a/11	{ ,44 }	5, 4, 2, 1, 0	2 Zr	Vgl. Zr 9 Komp.	
		4, 3, 2, 0	1 Zr		3368,01
		6, 4, 1	1 Zr	a/10 (27, 17, 4)	3554,31
	{ ,45 }	4, 3, 2, 2, 1, 1	1 Y	4)	3818,49
		3, 1, 0	1 Zr		5850,5
5 a/11	{ ,50 }	5, 3, (1?)	1 Zr		3498,00
		3, 1	3 Zr	Vgl. Zr 4 Komp.	
		3, 2, 1, 1, 0	1 Y	4)	3950,51
		3, 1	2 Y	Vgl. Y-Quadrupletten	

Intervalle od. approx. Teil von „a“	Vielfache der Intervall- faktoren	Linien vorhanden	Substanz, zu der der Typus gehört	Bemerkungen	$\lambda$	
5 a/11	,51 {	2, 1	1	Zr	$\lambda = \left\{ \begin{array}{l} 4582,50 \\ 4429,28 \\ 4024,20 \end{array} \right.$	
		3, 1	2	Zr		
		3, 2 (?)	1	Zr		
	,53 {	2, 1, 1, 0	1	Zr	3480,59	
		,54 {	5, 3, 2, 1, 0	1	Y	1 N. I. S. 4055,2
	4, 2, 2, 0, 0		1	Zr	4199,46	
	,55 {	3, 2, 1	1	Ba	4268,22	
		3, 2, 1	2	Y	$\lambda = \left\{ \begin{array}{l} 4358,91 \\ 3195,80 \end{array} \right.$	
	2, 1	1	Y			
	a/2	,55 {	3, 2, 1	1	Zr	4590,81
5, 3, 2			1	Zr	4481,70	
4, 3, 2, 1, 0			1	Ne	1 N. I. S. <sup>e)</sup>	
5, 3, 2, 1, 0				Hg		
5, 2, 1, 0				Hg	1 N. II. S.	
4, 3, 2, 1				Hg	2 N. I.	
4, 3, 1				Hg	2 N. II.	
4				Hg	2 N. III.	
,57 {			2, 1	2	Zr	$\lambda = \left\{ \begin{array}{l} 3934,99 \\ 3973,68 \end{array} \right.$
			3, 2, 2, 0	1	Zr	
6 a/11	,60 {	1, 2	1	Zr	4214,05	
		3, 2, 1, 1, 0	1	Y	<sup>a)</sup> 3454,71	
(3 a/5)	,63	3, 1, 0	1	Zr	3628,89	
(3 a/4)	,67	3, 1, 0	1	Zr	a/11 (20, 7, 0) 3501,50	
	,83	2, 1, 0	1	Zr	4046,30	

1) Ba 4166 ist gerade so genau dargestellt durch a/4 (6, 4, 3, 2) und Ba 4436, durch a/4 (6, 3). Keines von beiden System stellt sie genau dar. Vielfache von (a/11) stellen diese Linien sogar noch besser dar, ausgenommen für eine Komponente.

2) Serientypen, gezeigt durch Na, Cu, Ag, Al, Pl, Mg, Ca, Sr, Ba.

3) Die p-Komponente liegt außerhalb der s-Komponente.

4) Wenn p- und s-Komponenten Duplikate in Stellung sind, sind sie bezeichnet durch wiederholende Zahlen.

5) Die Triplette dieser ersten Nebenserie sind 3 und 5 mal a/5.

6) Untersucht von C. Runge, l. c.

Bezüglich der Diskussion dieser Tabelle muß auf die Dissertation verwiesen werden.

#### IX. Schlußfolgerungen.

1. Die Linien der Tripletklasse bei Barium ordnen sich zumeist in Gruppen mit Abständen, die den Abständen zwischen einigen Komponentensystemen von komplizierteren Typen nahe liegen.

2. Die große Mehrzahl der Abstände in Liniensystemen mit mehr als drei Komponenten stellen sich das als ganzzahlige Vielfache gewisser fundamentaler Intervalle, wobei die Faktoren *kleine* Zahlen sind. Die kleinsten Intervalle sind nach Runge aliquote Teile von „a“, wobei „a“ die Zerlegung der „normalen Triplette“ ist. Runge fand kürzlich bei Neon die aliquoten Intervalle  $a/2$ ,  $a/3$ ,  $a/4$ ,  $a/5$ ,  $a/6$ ,  $a/7$ ,  $a/11$ ,  $a/12$ . Alle, ausgenommen  $a/12$ , sind auch bei der gegenwärtigen Untersuchung beobachtet worden.

3. Die große Mannigfaltigkeit in den magnetischen Zerlegungen ergibt sich hauptsächlich durch die Variation der Intervallfaktoren an Zahl und Größe; durch sie entstehen die verschiedenen Typen der Zerlegung.

4. Das Intervall 0,37 ( $= a/3$ ) mal vier und zwei, sowie mal fünf, drei und eins, gibt die Quadruplett- bzw. Sextuplett-Haupt- und zweite Nebenserien, die von Runge und Paschen bei Na, Cu, Ag, Al, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra gefunden wurden. Das Quadruplett hat einen zweifelhaften Vertreter bei Yttrium, und das Sextuplett kommt bei einer Zirkonlinie vor. Indessen erscheint dasselbe Intervall kombiniert mit Faktoren in anderen Verhältnissen in neun neuen Typen. Einer der Typen von Hg, erste Nebenserie, hat einen vereinzelt Vertreter bei diesen Substanzen; aber das gleiche Intervall tritt bei ihnen in mindestens 18 neuen Typen auf.

5. Die Spektren von Yttrium und Zirkon ergeben eine große Zahl neuer Typen.

6. Die hervorragendste Charakteristik der zahlreichen neuen Typen ist die Tatsache, daß sie sich innerhalb des mir zugänglichen Spektralbereiches nicht wiederholen. Es würde interessant sein, die Messungen weiter in das Ultraviolett hinein mit einem viel stärkeren Felde auszudehnen, um zu

sehen, ob nicht doch Wiederholungen und sogar Serien vorkommen.

7. Das Intervall  $0,42 (= 3a/8)$  bei Zirkon ist das einzige, das Serientypen zu versprechen scheint. Es liefert bei dieser Substanz acht Quadruplette von einem Typus und sechs von einem anderen; aber trotzdem ließen sich keine Serien finden.

8. Es gibt sechs Linien bei Yttrium, die mit sieben Linien bei Zirkon übereinstimmen und diese enthalten drei Typen. Dies sind kaum genug Übereinstimmungen, um eine Ähnlichkeit der Substanzen vermuten zu lassen, die indessen chemisch besteht. Die Substanzen sind parallele Glieder in zwei benachbarten (der dritten und vierten) Mendelejeffschen Gruppen.

9. Das eine Quadruplett bei Osmium hat ein für die erste Nebenserie charakteristisches Intervall; aber trotzdem ist es nicht von letzterem Typus.

10. Eine Untersuchung der Triplette auf Serien hin ist sehr umständlich. Es ist häufig von Vorteil, sie (wie beim Barium) in Gruppen zu teilen. Sie sehen dann wie kompliziertere Typen mit fehlenden Komponenten aus. Aber bei Yttrium und Zirkon würde man in Verlegenheit sein, zu wissen, welcher Typus zum Vergleich heranzuziehen wäre. Die Yttriumplatten sind sehr ausführlich auf Serien hin untersucht worden, ohne daß ein Ergebnis erzielt wäre. Bei Zirkon hat die Zeit das Studium von nur wenigen Triplettypen gestattet. Die Resultate sind gleicherweise negativ ausgefallen. Die in den Triplettenwerten auftretenden Abstände erstrecken sich über einen großen Raum. Sie gruppieren sich nicht um eine „normale Zerlegung“ herum oder um Vielfache von aliquoten Teilen einer normalen Zerlegung.

11. Die unzerlegten Linien bei Zirkon zeigen keine Serien. Die meisten dieser Linien sind übrigens wahrscheinlich von komplizierterem Bau und nur mit den verfügbaren Mitteln nicht auflösbar.

12. Es gibt in den von mir untersuchten Spektren eine große Menge von Linien, die in Paaren angeordnet werden können. Solche Linien liegen meist verhältnismäßig nahe beieinander auf der Schwingungsskala. Die Paare können dieselbe Zerlegung haben oder nicht, und haben dieselbe oder

eine verschiedene Zahl von Komponenten. Bei Substanzen, die Serien ergeben haben, sind solche Paare häufig gefunden. Diese Paare wiederholen sich dann in anderen Teilen des Spektrums mit beträchtlicher Gleichmäßigkeit der Schwingungsdifferenzen. Bei Osmium sind keine Wiederholungen vorhanden, und bei Yttrium und Zirkon nur anscheinend, da die Abstände der Schwingungsdifferenz der anscheinenden Paare sehr unregelmäßig sind.

#### X. Allgemeine Schlußfolgerung.

Es besteht eine allgemeine Unähnlichkeit zwischen den Zerlegungen der Spektrallinien von Yttrium und Zirkon, sowie zwischen diesen und den Linien aller Substanzen, die Serien ergeben haben. Aber alle Substanzen haben gemeinsame Fundamentintervalle von kleiner Größe und geringerer Zahl, die meist innig verbunden sind mit einer „normalen Zerlegung“.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Prof. Voigt, auf dessen Veranlassung hin diese Untersuchung unternommen wurde, für seine freundliche Beihilfe und begeisternde Ermutigung danken. In gleicher Weise bin ich Hrn. Prof. Runge zu Danke verpflichtet, der mir seine unschätzbare Erfahrung in Spektralarbeiten in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat.

(Eingegangen 19. Januar 1908.)

**8. Über Lösungen  
in Gemischen von Alkohol und Wasser;  
von Ernst Cuno.**

(Auszug aus einer Inaugural-Dissertation, Erlangen 1907.)

I. Teil.

**Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salz.**

**Historisches.**

Über Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salz liegt bereits eine Reihe Untersuchungen vor, so von Schiff<sup>1)</sup>, Gérardin<sup>2)</sup>, Scheibler<sup>3)</sup>, Traube und Neuberg<sup>4)</sup>, Bodländer<sup>5)</sup> sowie Fleckenstein.<sup>6)</sup> H. Schiff fand bei seinen Untersuchungen über die Löslichkeit von Mangansulfat in Alkohol-Wassergemischen, daß sich die Lösung in zwei durch eine scharfe Trennungsfläche voneinander geschiedene Schichten schied. Dasselbe fand später G. Bodländer bei Ammoniumsulfat, und J. Traube und O. Neuberg zeigten, daß auch andere Substanzen die Fähigkeit besitzen, in Gemischen von Wasser und Äthylalkohol Schichtenbildung hervorzurufen, so Kalium- und Natriumhydroxyd, Kalium- und Natriumkarbonat, Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat und noch andere Salze und Basen.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten wurde von Traube und Neuberg bei Gemischen von Wasser, Äthylalkohol und Ammoniumsulfat bei verschiedenen Temperaturen, verschiedenem Alkohol- und Salzgehalt näher untersucht; sie konnten feststellen, daß mit wachsender Temperatur

1. in der oberen Schicht eine Abnahme des Wasser- und Salzgehaltes, eine Zunahme des Alkoholgehaltes,

1) H. Schiff, Lieb. Ann. 118. p. 362. 1861.

2) A. Gérardin, Ann. chim. phys. (4) 5. p. 129. 1865.

3) C. Scheibler, Chem. Ber. 5. p. 343. 1872.

4) J. Traube u. O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 509. 1887.

5) G. Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 308. 1891.

6) A. Fleckenstein, Erlanger Dissertation 1904.

2. in der unteren Schicht eine Zunahme des Wassergehaltes und eine Abnahme des Salz- und Alkoholgehaltes erfolgte; weiterhin, daß mit wachsendem Alkohol- oder Salzgehalt der Mischung

1. in der oberen Schicht eine Abnahme des Wasser- und Salzgehaltes, eine Zunahme des Alkoholgehaltes,

2. in der unteren Schicht eine Abnahme des Alkoholgehaltes und eine Zunahme des Salzgehaltes eintritt, während die Wassermenge erst zu- dann abnimmt.

Fleckenstein hat die Schichtenbildung in Gemischen von Wasser, Alkohol und Ammoniumnitrat untersucht, und über den Eintritt der Schichtenbildung und die Volumänderung der beiden Schichten mit der Temperatur genauere Untersuchungen angestellt, jedoch hat er eine Analyse der beiden Schichten nur in einem Fall durchgeführt.

Aus diesen mir am Beginn meiner Arbeit bekannten Untersuchungen läßt sich jedoch nichts allgemeines über den Eintritt der Schichtenbildung, das Volumen der beiden Schichten oder die Verteilung der drei Komponenten in den beiden Schichten aussagen. Daher habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann unternommen, die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Schichtenbildung in Äthylalkohol-, Wasser- und Salzgemischen zu beobachten sind, näher zu untersuchen.

Gegen Ende meiner Untersuchungen erhielt ich Kenntnis von den umfangreichen Arbeiten von F. A. H. Schreinemakers<sup>1)</sup> und B. R. de Bruyn<sup>2)</sup>, die auch Fleckenstein unbekannt waren. B. R. de Bruyn untersuchte das System Kaliumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser; er richtete jedoch sein Hauptaugenmerk auf die Zusammensetzung der Lösungen, die mit einem festen Hydrate des Kaliumkarbonats im Gleichgewicht sind.

#### Theoretisches.

Die nachfolgenden Ableitungen stützen sich auf die Annahme, daß zwischen den beiden Schichten vollkommenes

1) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 93 und p. 515. 1897 sowie 25. p. 305. 1898.

2) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 63. 1900.



Gleichgewicht herrscht. Ein solches Gleichgewicht besteht z. B. zwischen einer gesättigten Lösung eines Salzes in Wasser und dem Salz als Bodenkörper. Hier kann man beliebig viel von den beiden Phasen entfernen, ohne daß der Gleichgewichtszustand geändert wird, d. h.: daß weder Salz in Lösung geht, noch sich ausscheidet. Ebenso kann man auch bei zwei übereinandergelagerten Schichten beliebige Mengen von der oberen oder unteren Schicht entfernen, ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten, auch nach dem Schütteln, ändert. Die andere Annahme, daß nämlich ein Teil der unteren Schicht mit einem Teil der oberen Schicht oder die ganze untere Schicht mit der ganzen oberen Schicht im Gleichgewicht steht, ist an sich unwahrscheinlich; auch haben Versuche gezeigt, daß die erste Annahme die richtige ist. Bei einem Versuch, den ich bei  $22,7^{\circ}$  machte, bestimmte ich die Zusammensetzung der unteren Schicht nach der später zu beschreibenden Methode, hierauf entfernte ich die Hälfte der unteren Schicht und rührte die beiden Schichten durcheinander. Sobald die Sonderung der beiden Schichten eingetreten war, bestimmte ich nochmals die Zusammensetzung der unteren Schicht. Das Ergebnis findet sich in folgender Tabelle:

Untere Schicht	Dichte	100 ccm der Schicht enthalten g		
		$K_2CO_3$	$C_2H_5OH$	$H_2O$
1. Versuch	1,2251	31,16	8,44	82,91
2. Versuch	1,2243	31,09	8,43	82,91

Bei einem anderen Versuch bis  $25^{\circ}$ , wo  $\frac{3}{4}$  der unteren Schicht entfernt wurde, ergaben sich die Dichten der unteren Schicht zu 1,2796 bzw. 1,2784, die Salzmengen in 100 g der unteren Schicht zu 29,54 und 29,40. Schließlich wurde noch bei einem dritten Versuch die Hälfte der oberen Schicht entfernt, dann ergaben sich die Dichten der oberen Schicht zu 0,8854 bzw. 0,8845 und die Salzmengen in 100 g der oberen Schicht zu 0,694 bzw. 0,694. Man kann also aus den beiden Schichten beliebig viel entnehmen, ohne daß sich deren Zusammensetzung ändert, denn die beobachteten Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Wurden zur Herstellung der beiden Schichten  $A$  g Salz,  $B$  g Wasser und  $C$  g Alkohol verwendet, und hat die Analyse der oberen Schicht in 100 ccm  $a$  g Salz,  $b$  g Wasser und  $c$  g Alkohol ergeben, die der unteren Schicht  $\alpha$  g Salz,  $\beta$  g Wasser und  $\gamma$  g Alkohol, so müssen folgende drei Gleichungen bestehen:

$$A = x \cdot a + \xi \cdot \alpha; \quad B = x \cdot b + \xi \cdot \beta; \quad C = x \cdot c + \xi \cdot \gamma,$$

wo  $x$  und  $\xi$  gleich einem Hundertstel des Volumens der oberen bzw. unteren Schicht sind.

Man kann aber bei einer Schichtenbildung aus beiden Schichten beliebig viel entfernen, ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert. Es muß also eine ganze Reihe Salzlösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser geben, die alle in die gleichen Schichten zerfallen. Die Zusammensetzung dieser Salzlösungen ist gegeben durch die Gleichungen

$$A = x \cdot a + \xi \cdot \alpha; \quad B = x \cdot b + \xi \cdot \beta; \quad C = x \cdot c + \xi \cdot \gamma,$$

wobei  $x$  und  $\xi$  unbekannt sind. Wir haben also drei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Die Bedingung, daß diese drei Gleichungen gleichzeitig gültig sind, wird durch das Verschwinden einer Determinante dargestellt, bzw. durch die Gleichung:

$$A(b\gamma - c\beta) + B(c\alpha - a\gamma) + C(a\beta - b\alpha) = 0.$$

In dieser Gleichung bestimmen  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  die bekannte Zusammensetzung der beiden Schichten, während  $A, B, C$  der Zusammensetzung der ganzen Lösung entspricht. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit den Achsen  $A, B$  und  $C$  erhalten wir eine Ebene, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht und die beiden Punkte  $a, b, c$  und  $\alpha, \beta, \gamma$  enthält. In unserem Koordinatensystem werden also sämtliche Lösungen, die in gleiche obere und gleiche untere Schichten zerfallen, durch Punkte einer Ebene dargestellt, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht, und die beiden Punkte enthält, welche der Zusammensetzung der beiden Schichten entsprechen. Selbstverständlich stellen nur die Punkte der Ebene Lösungen von

gleichen oberen und gleichen unteren Schichten vor, die innerhalb der beiden geraden Linien liegen, die vom Koordinatenanfangspunkt nach den Punkten  $a, b, c$  und  $\alpha, \beta, \gamma$  gezogen werden können, da ja bei den Punkten, die außerhalb dieses Winkels liegen, die eine Schicht negativ würde, was physikalisch keinen Sinn hat. Dagegen kann man bei eingetretener Schichtenbildung Lösungen, die allen Punkten der Ebene entsprechen, zugeben oder entfernen (innerhalb der durch die Zusammensetzung der beiden Schichten bedingten Grenzen), ohne daß sich die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert.

Geht man bei derselben Temperatur zu einer anderen Zusammensetzung der beiden Schichten über, so erhält man eine andere Ebene, die aber auch durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Für alle möglichen Schichten erhält man dann ein Ebenenbündel, das seinen Ursprung im Koordinatenanfangspunkt hat.

Beachtet man, daß sämtliche Punkte einer Geraden, die durch den Koordinatenanfangspunkt geht, Gemische von Salz, Wasser und Alkohol von gleicher Konzentration darstellen, so kann man ohne weiteres von der Darstellung im Raum auf die Darstellung in der Ebene übergehen. Als Ebene, auf die sämtliche Punkte und Geraden vom Koordinatenanfangspunkt aus projiziert wurden, wählte ich die Ebene  $B = 100$ . Wir haben also ein rechtwinkeliges Koordinatensystem mit den Achsen  $C$  und  $A$ . Der Punkt 45,81 bedeutet eine Lösung von der Zusammensetzung  $k \cdot 45$  g Alkohol,  $k \cdot 81$  g Salz und  $k \cdot 100$  g Wasser, wobei  $k$  einen beliebigen Faktor vorstellt. Die Punkte, die uns Lösungen vorstellen, die in gleiche obere und gleiche untere Schichten zerfallen, liegen hier auf einer Geraden, die von den zwei Punkten begrenzt wird, die die beiden Schichten vorstellen.

Man wird also bei einer Versuchsreihe bei gleicher Temperatur eine Reihe derartiger Strecken erhalten, und zwar stellt das Gebiet, das die Strecken überstreichen, die Lösungen dar, die in zwei Schichten zerfallen, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte des durch den betreffenden Punkt gehenden Strahles dargestellt wird. Das Gebiet zwischen den Achsen und den Endpunkten der Strecken stellt gewöhnliche Lösungen dar.

F. A. H. Schreinemakers<sup>1)</sup> geht vom thermo-dynamischen Potential aus und kommt zum gleichen Ergebnis. Im übrigen möchte ich auf die Originalabhandlung hinweisen, sowie auf die ihr vorhergehenden Abhandlungen von A. C. van Rijn van Alkemade<sup>2)</sup> und H. W. Bakhuis Roozeboom.<sup>3)</sup>

### Versuchsanordnung.

#### a) Herstellung der Schichten.

Um die Zusammensetzung der beiden Schichten für bestimmte Temperaturen bestimmen zu können, wurde die Lösung längere Zeit hindurch in einem Wasserbad auf konstanter Temperatur erhalten. Als Wasserbad diente ein 4 Liter fassender Kochbecher *a* (Fig. 1) von 29 cm Höhe und 7 cm Radius, aus Jenenser Geräteglas, der auf einer Asbestpappe erwärmt wurde. In diesem Kochbecher befand sich zur Aufnahme der Lösung ein Becherglas *b*, dessen Höhe 18 cm und dessen Radius 3,5 cm betrug. Das Becherglas *b* stand auf einem runden Dreifuß *c*, der im Kochbecher feststand. Der Dreifuß war von einem 2 mm hohen Rande so umgeben, daß das Becherglas gerade hineinpaßte. Außerdem wurde das Becherglas noch am oberen Ende durch Drähte, die am Kochbecher eingehängt waren, gegen Hin- und Herschwanken geschützt. Das Becherglas wurde durch eine aufgelegte Korkplatte geschlossen, die durch Bleigewichte beschwert wurde, und die zwei Durchbohrungen zur Aufnahme eines in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteilten Thermometers und eines Glasrührers hatte.

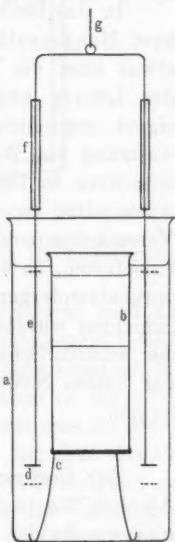


Fig. 1.

1) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. 22. p. 93 und 515. 1897; 25. p. 305. 1898.

2) A. C. van Rijn van Alkemade, Zeitschr. f. phys. Chem. 11. p. 289. 1892.

3) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 359. 1893.

Zum Durchrühren des Wassers im Kochbecher diente ein Rührer; er bestand aus einem Ring *d* aus starkem Messingblech, dessen äußerer Durchmesser 12 cm und dessen innerer 9 cm betrug. An diesem Ring war ein Messingbügel *e* angelötet. Der Messingbügel, der durch zwei Metallröhren *f* eine Führung erhielt, wurde mittels einer Schnur *g*, die durch eine Glasröhre geführt wurde, mit einer Kurbel verbunden. Diese bestand aus einer durch einen Elektromotor drehbaren Metallscheibe, an der man einen Kurbelstift längs eines Radius festklemmen konnte.

In das Becherglas wurde eine Lösung von Kaliumkarbonat bzw. Mangansulfat in Wasser gebracht, und das Ganze auf etwas über die Versuchstemperatur erwärmt. Hierauf wurde der Lösung unter Umrühren mit dem Glasrührer eine geeignet erscheinende Menge Äthylalkohol zugesetzt. Zur Erwärmung des Wasserbades diente eine Gasflamme. War das Rührwerk in Bewegung gesetzt, so gelang es durch An- und Ausschalten einer danebenstehenden Glühlampe, die gewählte Versuchstemperatur auf  $\pm 0,1^\circ$  konstant zu halten. War dies eingetreten, so wurde die Lösung nochmals mit dem Glasrührer durcheinandergerührt. Nach vollkommener Klärung der beiden Schichten wurden zuerst aus der oberen Schicht und dann aus der unteren Schicht die zur Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Schichten nötigen Proben entnommen (vgl. weiter unten).

#### b) Analyse der Schichten.

Zur Bestimmung der Gewichtsmengen Salz, Wasser und Alkohol, die je 100 ccm der beiden Schichten enthalten, muß man von beiden Schichten kennen:

1. die Dichte, 2. den Salzgehalt, 3. den Alkoholgehalt.

##### 1. Dichtebestimmung.

Nach mannigfachen Vorversuchen erwiesen sich die beiden in Fig. 2 gezeichneten Abänderungen des Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers<sup>1)</sup> als brauchbar. Die Pyknometer, die ich mir von Gundelach in Gehlberg (Thüringen) anfertigen ließ,

1) W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, p. 110. Leipzig 1893.

haben ca. 7 ccm Inhalt. Der Durchmesser der Kapillare beträgt bei  $a$   $\frac{1}{2}$  mm, bei  $b$  1 mm. Bei  $a$  befindet sich ein kleiner Glasschliff, auf den das Ansatzstück  $c$  paßt. Die Pyknometer wurden mit destilliertem Wasser unter Zuhilfenahme einer

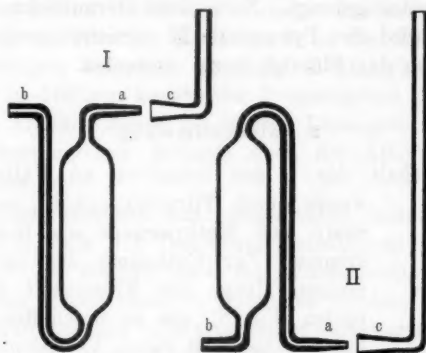


Fig. 2.

Wasserstrahlsaugpumpe gereinigt, und hierauf im Trockenofen unter Durchsaugen von Luft getrocknet.

Zur Bestimmung der Dichte der oberen Schicht wird das Pyknometer I mit Ansatzstück und geeignet gebogenem Drahte zum Festhalten im Trockenofen auf einige Grade oberhalb der Versuchstemperatur erwärmt, hierauf das Ganze in die obere Schicht eingetaucht und durch schwaches Ansaugen an einem Kugelrohr, das durch einen Gummischlauch mit dem Ansatzstück verbunden ist, das Pyknometer ganz mit Flüssigkeit gefüllt. Nachdem das Ansatzstück noch unter der Flüssigkeit abgenommen wurde, hebt man das Pyknometer aus der Flüssigkeit, wobei sich diese im weiteren Schenkel sofort zurückzieht, da die Temperatur der Flüssigkeit immer höher gewählt wurde als die Zimmertemperatur. Das Pyknometer wird hierauf mit Wasser abgespült, getrocknet, und dann gewogen. Wurde derselbe Versuch mit destilliertem Wasser an Stelle der Flüssigkeit ausgeführt (bei gleicher Temperatur) und das Pyknometer auch noch leer gewogen, so läßt sich aus diesen drei Wägungen die Dichte der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur in bekannter Weise berechnen.

Bei der unteren Schicht verfährt man ebenso wie bei der oberen Schicht, nur muß man beim Einbringen des Pyknometers II in die Flüssigkeit in das Ansatzstück schwach hineinblasen, damit nicht schon von der oberen Schicht ein Teil in das Pyknometer gelangt. Nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit wird das Pyknometer II vorsichtig umgekehrt, um ein Auslaufen der Flüssigkeit zu vermeiden.

## 2. Salzbestimmung.

Der Gehalt der beiden Schichten an Kaliumkarbonat wurde durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  normal Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt. Zur Entnahme der zur Titration nötigen Menge der Flüssigkeit dienten Pipetten (Fig. 3), die so beschaffen sind, daß keine Flüssigkeit durch Verdampfen verloren geht.<sup>1)</sup> Durch Wägen vor und nach dem Ansaugen der Schicht (bei der unteren Schicht wurde zuerst schwach hineingeblasen) ist die Menge der zu titrierenden Flüssigkeit bestimmt.

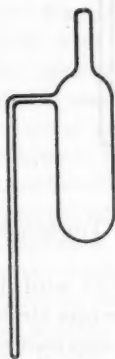


Fig. 3.

Bei den Schichten, die Mangansulfat enthielten, wurde der Salzgehalt durch Abdampfen und Erhitzen gefunden.

## 3. Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Größere Schwierigkeit bot die Bestimmung des Alkoholgehaltes der beiden Schichten. Nach einer Reihe von Vorversuchen gelang es schließlich, in der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen ein sehr genaues Mittel zur Bestimmung des Alkoholgehaltes zu finden.

Um den Prozentgehalt für die Schichten, die Kaliumkarbonat enthalten, zu bestimmen, wurden mittels ähnlicher Pipetten wie für die Salzbestimmung Proben aus beiden Schichten entnommen, und deren Gewicht bestimmt. Diese

1) W. Ostwald, l. c. p. 213.

Proben wurden dann aus später mitzuteilenden Gründen mit einer Lösung von Kaliumkarbonat in Wasser von bekannter Konzentration versetzt. Die zugesetzten Mengen mußten ebenfalls durch Wägung bestimmt werden. Hierauf wurde die Leitfähigkeit der beiden verdünnten Lösungen bestimmt und außerdem noch durch Titration die Menge Salz, die sich in 100 ccm dieser Lösungen befindet. Aus der Leitfähigkeit und dem Salzgehalt in 100 ccm konnte der Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol dieser verdünnten Lösungen nach Teil II ermittelt werden, und dadurch auch der Alkoholgehalt der beiden Schichten.

Bei den Versuchen mit Mangansulfat schieden sich aus manchen Schichten bei Temperaturniedrigung Kristalle ab, die sich in der Schicht auch bei Wasserzusatz nicht mehr lösten. Dies konnte dadurch vermieden werden, daß der Zusatz von Mangansulfat in Wasser nicht erst zugegeben wurde, als sich in der Pipette schon die Schicht befand, sondern vorher, und dann erst die Schicht angesaugt wurde.

### Versuche.

#### a) Zusammensetzung der Schichten.

Im folgenden befinden sich die über die Zusammensetzung der beiden Schichten ermittelten Werte in Tabellen. Und zwar wurde die Zusammensetzung einer Reihe von zusammengehörigen Schichten ermittelt bei Lösungen in Alkohol-Wassergemischen von:

1. Kaliumkarbonat bei 25°: Tab. 1 und Kurve Fig. 4.
2. Kaliumkarbonat bei 40°: Tab. 2 und Fig. 5.
3. Kaliumkarbonat bei 60°: Tab. 3 und Fig. 6.
4. Mangansulfat bei 25°: Tab. 4 und Fig. 7.

In den Tabellen bedeuten  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Mengen Salz, Wasser und Alkohol in 100 ccm der oberen Schicht,  $s$  die Dichte derselben, und  $a'$  bzw.  $c'$  die Mengen Salz und Alkohol, die auf 100 g Wasser in der oberen Schicht kommen. Die anderen Buchstaben beziehen sich entsprechend auf die untere Schicht.



Tabelle 1.  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Versuchstemperatur 25°.

Obere Schicht	a	0,12	0,37	1,33	1,88	2,36	3,72	5,76	10,26
	b	15,53	24,14	37,58	40,36	43,77	49,43	55,11	63,18
	c	67,81	62,00	51,53	49,42	46,52	41,65	36,75	29,17
	s	0,8946	0,8651	0,9044	0,9166	0,9265	0,9480	0,9762	1,0261
	a'	0,77	1,52	3,53	4,65	5,39	7,52	10,46	16,24
	e'	436,6	256,8	137,1	122,5	106,3	84,26	66,68	46,16
	e'								
Untere Schicht	α	63,65	49,82	38,77	35,62	34,10	29,96	26,00	20,13
	β	80,63	83,86	84,24	84,32	83,44	81,82	79,41	74,66
	γ	1,20	2,44	5,15	6,15	6,89	9,33	12,41	17,69
	σ	1,4548	1,3612	1,2816	1,2609	1,2443	1,2111	1,1782	1,1248
	α'	78,95	59,41	46,02	42,24	40,87	36,62	32,74	26,96
	γ'	1,49	2,91	6,11	7,30	8,26	11,41	15,63	23,70
	γ'								

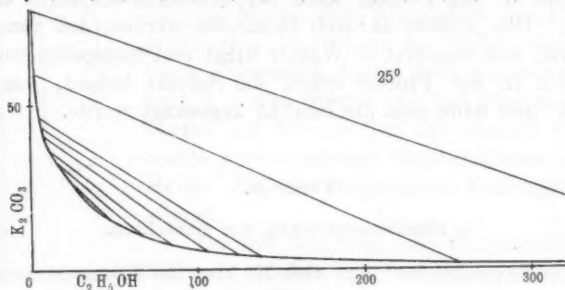


Fig. 4.

Tabelle 2.  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Versuchstemperatur 40°.

Obere Schicht	a	0,43	0,73	3,43	5,72	—	10,07
	b	24,88	31,81	49,04	56,24	—	62,73
	c	60,86	54,67	41,17	34,97	—	28,70
	s	0,8567	0,8721	0,9364	0,9693	—	1,0150
	a'	1,76	2,28	6,99	10,17	—	16,06
	e'	249,6	171,9	83,96	62,19	—	45,75
	e'						
Untere Schicht	α	46,70	42,97	28,11	22,96	22,26	—
	β	83,96	84,19	80,93	78,13	77,71	—
	γ	2,82	3,75	10,50	13,93	13,99	—
	σ	1,3348	1,3091	1,1954	1,1502	1,1396	—
	α'	55,62	51,04	34,73	29,39	28,64	—
	γ'	3,86	4,46	12,97	17,82	18,01	—
	γ'						

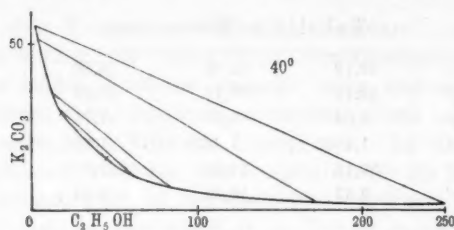


Fig. 5.

Tabelle 3.

 $K_2CO_3$ . Versuchstemperatur 60°.

Obere Schicht	$a$	0,71	3,73	—	—
	$b$	28,14	48,62	—	—
	$c$	56,37	40,35	—	—
	$s$	0,8522	0,9270	—	—
	$a'$	2,53	7,66	—	—
	$c'$	200,3	82,99	—	—
Untere Schicht	$\alpha$	42,72	31,41	26,29	19,89
	$\beta$	82,05	81,37	79,26	74,24
	$\gamma$	4,49	8,71	11,91	16,80
	$\sigma$	1,2926	1,2149	1,1746	1,1093
	$\alpha'$	52,06	38,60	33,15	26,80
	$\gamma'$	5,47	10,70	15,03	22,63

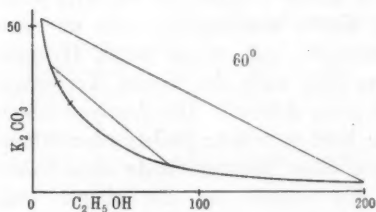


Fig. 6.

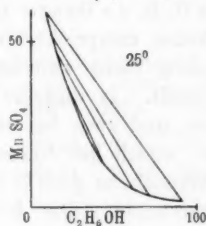


Fig. 7.

Tabelle 4.

 $MnSO_4$ . Versuchstemperatur 25°.

Obere Schicht	$a$	0,85	1,85	3,11	8,88
	$b$	46,86	53,13	57,11	64,74
	$c$	42,81	37,86	34,78	28,00
	$s$	0,9052	0,9284	0,9500	1,0162
	$a'$	1,81	3,48	5,45	13,72
	$c'$	91,35	71,26	60,90	43,25

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Untere Schicht	$\alpha$	49,19	42,68	38,00	27,29
	$\beta$	83,19	82,16	80,82	76,23
	$\gamma$	8,04	9,93	11,71	17,07
	$\sigma$	1,4042	1,8477	1,3053	1,2059
	$\alpha'$	59,13	51,95	47,02	35,79
	$\gamma'$	9,67	12,09	14,49	22,40

Aus den Tabellen für die Zusammensetzung der einzelnen Schichten ergibt sich: Bei den untersuchten Temperaturen und analog den Ergebnissen von Traube und Neuberg<sup>1)</sup> für Ammoniumsulfat entspricht einer Zunahme des Wassergehaltes der oberen Schicht eine Zunahme des Salzgehaltes und eine Abnahme des Alkoholgehaltes der oberen Schicht, während für die untere Schicht der Salzgehalt abnimmt, der Alkoholgehalt zunimmt, und der Wassergehalt erst zu und dann abnimmt.

Aus den drei für die Temperaturen von 25°, 40° und 60° gezeichneten Kurven für Kaliumkarbonat, die uns für eine gegebene Zusammensetzung der Gesamtlösung angeben, ob und in welche Schichten dieselbe bei der betreffenden Temperatur zerfällt, folgt, daß dieselben genau den gleichen Charakter tragen. Der eine Kurventeil, der die oberen Schichten vorstellt, nähert sich der X-Achse asymptotisch, um, wie B. R. de Bruyn fand, in einem Punkte der ca. 91,5 proz. Alkohol entspricht, in die Kurve überzugehen, die uns das Gleichgewicht zwischen Lösungen und einem festen Hydrate vorstellt. In dieselbe Kurve geht auch der zweite Kurventeil über, und zwar bei ca. 0,4 proz. Alkohol. Die Analysenfehler sind jedoch bei diesen sehr hoch oder sehr niedrig prozentigen Alkoholen so groß<sup>2)</sup>, daß ich diese Gleichgewichte nicht näher untersuchte. Die beiden Kurventeile für die oberen und unteren Schichten gehen ohne Unterbrechung ineinander über. In der Zeichnung sieht es daher so aus, als ob wir es nur mit einer einzigen Kurve zu tun hätten. Diese Kurve wollen wir *Schichtungskurve* nennen, wobei wir jedoch voraussetzen, daß je zwei Punkte derselben einander zugeordnet sind. Nähert

1) J. Traube u. O. Neuberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 512. 1887.

2) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 93. 1900.

man sich dem Punkte, wo die beiden Kurventeile zusammenstoßen, so werden, wie man auch aus den Tabellen und Kurven sieht, die beiden Schichten einander mehr und mehr gleich, um für diesen Punkt identisch zu werden. Diese Lösung stellt also sozusagen eine kritische Lösung vor. An dieser Stelle möchte ich auch erwähnen, daß es natürlich für die Darstellung vollkommen gleich ist, ob ich die Schichtungskurve in meinem Koordinatensystem oder wie B. R. de Bruyn in einem Dreieck auftrage. Aus praktischen Gründen wurde jedoch das rechtwinkelige System bevorzugt.

Legen wir die drei Schichtungskurven für Kaliumkarbonat aufeinander, so decken sich dieselben fast vollkommen, daraus folgt, daß die Temperatur bei Kaliumkarbonat in Gemischen von Alkohol und Wasser nur sehr geringen Einfluß auf die Schichtenbildung ausübt. Die Versuche zeigten, daß dies auch bei Mangansulfat der Fall ist.

Aus der schon in der Einleitung erwähnten Arbeit von Traube und Neuberg „Über Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salzen oder Basen“ wurden die experimentellen Ergebnisse der Lösungen mit Ammoniumsulfat verwendet. Die umgerechneten Tabellen lieferten folgendes Ergebnis:

Tabelle 5.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Versuchstemperatur 33°.

Obere	{	$\alpha'$	5,55	6,51	6,69	8,32	8,63	9,90	10,97
Schicht		$e'$	189,1	154,1	146,6	123,3	118,7	107,6	97,41
Untere	{	$\alpha'$	66,31	60,83	59,19	54,72	52,88	51,15	47,84
Schicht		$\gamma'$	9,15	10,33	10,95	11,73	12,21	13,83	15,96

Tabelle 6.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Versuchstemperatur			16,6°	33°	41,8°	55,7°
Obere	{	$\alpha'$	13,24	10,97	10,54	10,10
Schicht		$e'$	76,14	97,41	100,7	107,8
Untere	{	$\alpha'$	48,87	47,84	47,58	47,01
Schicht		$\gamma'$	16,90	15,96	15,93	15,36

Die Schichtungskurve für Ammoniumsulfat bei  $33^{\circ}$  wurde in Fig. 8 aufgetragen; sie besitzt im allgemeinen dieselben

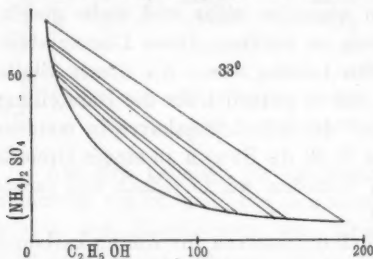


Fig. 8.

Eigenschaften, wie die anderen Schichtungskurven. Trägt man die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Zusammensetzungen der beiden Schichten im Koordinatensystem auf, und verbindet die zusammengehörigen Punkte wie immer durch Gerade, so schneiden sich diese

vier Geraden annähernd in einem Punkte, wie es auch sein muß, da Traube und Neuberg zu diesen Schichten ungefähr das gleiche Verhältnis von Wasser, Alkohol und Salz nahm.

#### b) Änderungen der Schichten der Temperatur.

Da sich die drei Schichtungskurven für Kaliumkarbonat sehr oft innerhalb der Fehlergrenzen decken, so mußten, um die Lage der Schichtungskurven zueinander näher festzustellen, noch genauere Untersuchungen über die Abhängigkeit des Eintritts und des Verschwindens der Schichtenbildung mit der Temperatur angestellt werden. Dabei wurde so verfahren, daß wie bei den vorhergehenden Untersuchungen eine Schichtenbildung bei  $25^{\circ}$  hergestellt wurde. Nach vollkommener Klärung der beiden Schichten wurde aus denselben je eine Probe zur Salzbestimmung entnommen, und außerdem ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen von 12 mm Durchmesser und ca. 11 cm Länge zu  $\frac{3}{4}$  seines Inhalts mit je einer Schicht gefüllt. Nachdem die Glasröhrchen gut verkorkt waren, wurden sie in je einem Wasserbade durch ein Rühr- und Schüttelwerk nach Fleckenstein<sup>1)</sup> auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Eintritt und das Verschwinden der Schichtenbildung wurde durch das Auftreten bzw. Verschwinden einer milchartigen Trübung im Glasröhrchen erkannt.

1) A. Fleckenstein, Erlanger Dissert. 1904. p. 8.

Bei sämtlichen Versuchen, die mit der oberen Schicht angestellt wurden, trennte sich diese unterhalb  $25^{\circ}$  in zwei Schichten, während sie oberhalb  $25^{\circ}$  stets eine homogene Lösung bildete.

Bei der unteren Schicht lag die Sache wesentlich anders. Hier war die Schicht unter  $25^{\circ}$  immer homogen, und die Trennung in zwei Schichten erfolgte oberhalb  $25^{\circ}$ . Die Schichtenbildung verschwand jedoch wieder bei einem Salzgehalt von 35,19 g in 100 g der Schicht bei  $42^{\circ}$ , bei einem Salzgehalt von 32,85 g bei  $51^{\circ}$ ; dann blieb die Lösung in beiden Fällen bei weiterem Erhitzen homogen. Bei einem Salzgehalt von 21,16 g in 100 g der Schicht verschwand die Schichtenbildung selbst beim Erhitzen auf  $80^{\circ}$  noch nicht. Die sich abscheidende obere Schicht wurde jedoch mit steigender Temperatur wieder kleiner, so daß bei genügend hoher Temperatur wahrscheinlich auch hier die Lösung wieder homogen geworden wäre. Genau denselben Gang der Erscheinungen konnte ich noch bei einer anderen unteren Schicht beobachten, die in 100 g 17,90 g Kaliumkarbonat enthielt.

Haben wir eine Lösung, die uns eine Schicht von  $25^{\circ}$  vorstellt, und ist diese z. B. bei  $40^{\circ}$  in zwei Schichten geteilt, so wissen wir, daß bei dem betreffenden Punkt der Kurve für  $25^{\circ}$  die Schichtungskurve für  $40^{\circ}$  außerhalb der für  $25^{\circ}$  liegen muß, d. h. in der Nähe des Punktes zwischen der Schichtungskurve für  $25^{\circ}$  und den beiden Achsen verlaufen muß. Ist die Lösung bei  $40^{\circ}$  homogen, so muß die Kurve für  $40^{\circ}$  innerhalb der für  $25^{\circ}$  liegen, oder an dieser Stelle mit ihr zusammenfallen.

Aus den Versuchen folgt daher, daß bei der oberen Schicht die Kurven unter  $25^{\circ}$  unterhalb der  $25^{\circ}$  Kurve verlaufen, während die über  $25^{\circ}$  oberhalb derselben verlaufen. Für die untere Schicht folgt aber, daß für großen Salzgehalt die Kurve für eine höher gelegene Temperatur höher gelegen ist, als die Kurve für eine niedrigere Temperatur.

Demnach verläuft die Kurve z. B. für  $50^{\circ}$  in der oberen Schicht ganz innerhalb der Schichtungskurve für  $25^{\circ}$ , der Anfang der Kurve für die untere Schicht liegt ebenfalls auf derselben Seite der  $25^{\circ}$  Kurve. Nun folgt aber, da bei einem Salzgehalt von 35,19 g die Schichtenbildung bei  $42^{\circ}$  und bei

einem Salzgehalt von 32,85 g bei 51° verschwindet, daß die Kurven für 42° bis 51° sämtlich innerhalb der beiden Punkte auf der 25° Kurve, die den Salzgehalten entsprechen, die Kurve für 25° schneiden müssen. Und zwar schneidet eine Kurve die Kurve für 25° in um so größerem Abstand von der Y-Achse, je höher die betreffende Temperatur ist. Da nun jede Kurve ihren Anfangs- und Endpunkt auf derselben Seite der 25° Kurve hat, stetig ist, und die 25° Kurve einmal schneidet, so muß jede Kurve die Kurve für 25° noch einmal schneiden. Diesen Schnittpunkt auf dem Kurventeil anzunehmen, der der unteren Schicht entspricht, ist nach den Versuchen nicht möglich, da es dann ja bei 25° untere Schichten von nicht zu großem Salzgehalte geben müßte, die sich beim Abkühlen in zwei Schichten trennen, beim Erwärmen aber homogen bleiben müßten, was aber niemals beobachtet werden konnte. Auf dem Kurventeil, der der oberen Schicht entspricht, kann dieser Punkt auch nicht liegen, da ja nach meinen Versuchen die Kurve entweder ganz oberhalb oder ganz unterhalb der Kurve für 25° verläuft. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit übrig, daß der zweite Schnittpunkt in den Punkt fällt, der sowohl der oberen als auch der unteren Schicht angehört, dem schon oben erwähnten kritischen Punkt.

Es müssen also alle Kurven durch den kritischen Punkt der 25° Kurve gehen, und aus denselben Gründen müßte auch dieser Punkt für sämtliche anderen Kurven der kritische Punkt sein, so daß also bei jeder Temperatur diejenige Lösung, deren beide Schichten einander identisch sind, immer durch denselben Punkt unseres Koordinatensystems dargestellt wird. Für diese Annahme spricht auch die graphische Darstellung der Kurven für 25°, 40° und 60°, wo der kritische Punkt auf die Lösung von der Zusammensetzung ca. 30,0 g Alkohol, 22,5 g Kaliumkarbonat und 100 g Wasser fällt. (Eigentlich dürfte ich den Satz, daß für Kaliumkarbonat die kritische Lösung für alle Temperaturen gleich ist, nicht ohne weiteres aussprechen, da es leider unmöglich war, solche Punkte, die möglichst nahe dem kritischen Punkte liegen, als Schichten zu erhalten, und diese Schichten dann auf ihre Veränderung mit der Temperatur zu prüfen. Genauer ist folgende Formu-

lierung des Satzes: Die kritische Lösung hängt bei Kaliumkarbonat so gut wie nicht von der Temperatur ab.)

Der Verlauf der Kurven für 20°, 25°, 40° und 60° ist in Fig. 9 dargestellt. Die Abweichungen von der Kurve für 25° sind stark vergrößert. Geht man auf einer Kurve vom kritischen Punkt aus aufwärts, so schneidet diese Kurve zuerst die Kurve für die höchste Temperatur und dann die nächstfolgenden. Trägt man die Kurven für die verschiedenen Temperaturen im Raum auf, indem man als dritte Achse die Temperatur nimmt, so entsteht eine Fläche (Fig. 10), die sich auf der Seite der tiefer gelegenen Temperaturen verflacht.

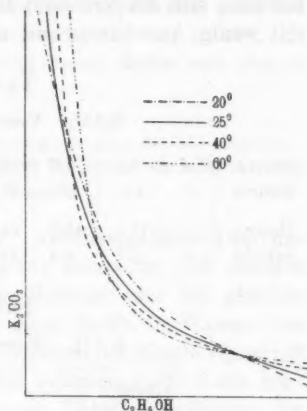


Fig. 9.

Mit diesen Ergebnissen über die Änderung der Schichtenbildung mit der Temperatur für Lösungen von Kaliumkarbonat in Gemischen von Alkohol und Wasser stimmen auch die Kurven der Figg. 4—6 überein.

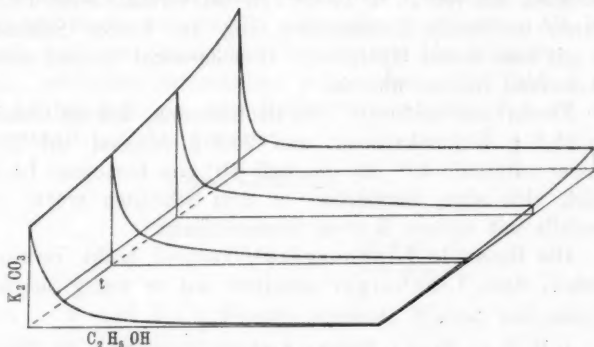


Fig. 10.

Nur die Lage dreier Punkte, die der oberen Schicht bei 40° entsprechen, stimmt nicht mit der oberen Schicht bei 25°



überein. Die Kurven von 25° und 40° stehen ganz im Einklang mit der 60° Kurve.

Die Werte, die B. R. de Bruyn für die Zusammensetzung der zusammengehörigen Schichten bei Kaliumkarbonat erhielt<sup>1)</sup>, befinden sich umgerechnet in folgenden Tabellen, und stimmen mit wenig Ausnahmen mit meinen Kurven überein.

Tabelle 7.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Versuchstemperatur 17°.

Obere	$\alpha'$	0,5	4,7	9,8	10,8	17,0	—	—	20,0
Schicht	$\sigma'$	426	109	67,5	61,3	43,3	—	—	36,3
Untere	$\alpha'$	75,1	43,7	34,9	33,5	—	27,8	25,1	—
Schicht	$\gamma'$	1,2	6,9	12,4	14,0	—	21,5	25,5	—

Tabelle 8.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Versuchstemperatur 35°.

Obere	$\alpha'$	6,9	18,2
Schicht	$\sigma'$	90,7	42,8
Untere	$\alpha'$	35,6	23,2
Schicht	$\gamma'$	10,8	27,4

Auch die von B. R. de Bruyn bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Zusammensetzung der beiden Schichten, die mit dem festen Hydrate im Gleichgewicht stehen, stimmt mit meinen Kurven überein.

Ferner machte Snell<sup>2)</sup> die Beobachtung, daß ein Gemisch von 25,3 g Kaliumkarbonat und 25,3 g Alkohol auf 100 g Wasser unterhalb 40° und oberhalb 70° eine homogene Lösung bildet, sich aber dazwischen in zwei Schichten trennt, was ebenfalls mit meinen Kurven übereinstimmt.

Die Resultate Linebargers<sup>3)</sup> konnten nicht verwendet werden, denn Linebarger arbeitete mit zu wenig Substanz,

1) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. physik. Chem. 32. p. 96. 1900. In Tab. 17 befindet sich dort ein Druckfehler, indem es unter % W an Stelle von 77,9, 67,9 heißen muß.

2) J. F. Snell, Journ. of phys. chem 2. p. 457. 1898.

3) C. E. Linebarger, Amer. chem. Journ. 14. p. 380. 1892.

um genaue Resultate erwarten zu lassen, wie auch schon B. R. de Bruyn auf die Ungenauigkeit der Bestimmungen hinwies.<sup>1)</sup> Es sei hier nur erwähnt, daß Linebarger zu 0,5 bis 2 ccm einer Lösung eines Salzes in Wasser von bekannter Konzentration aus zwei Büretten Wasser und Alkohol zufließen ließ, bis immer die Lösung gerade anfang sich zu trüben. Es konnte daraus die Zusammensetzung einer Reihe von oberen Schichten berechnet werden.

c) Prüfung der von Bodländer sowie W. Herz und M. Knoch aufgestellten Gesetze.

Weiterhin benutze ich meine Versuchsergebnisse, um das Gesetz zu prüfen, das G. Bodländer aufstellte, daß nämlich „in erster Annäherung in gleichen Volumen der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösungen eines Stoffs in Wasser von verschiedenem Alkoholgehalt das Verhältnis der Menge Wasser  $W$  zur Kubikwurzel aus der Menge des gelösten Stoffs  $S$  ein konstantes sein müsse“.<sup>2)</sup> Die folgenden Tabellen enthalten die aus den Tab. 1—4 berechneten Werte von  $W/\sqrt[3]{S} = I$  für die oberen und unteren Schichten bei Kaliumkarbonat und Mangansulfat bei den untersuchten Temperaturen, da man die Schichten gewissermaßen auch als gesättigte Lösungen auffassen kann, weil dieselben für einen bestimmten Alkoholgehalt und eine bestimmte Temperatur den Lösungen von höchst möglichen Salzgehalten entsprechen. Die Tab. 9, 10 und 11 beziehen sich auf Kaliumkarbonat, die Tab. 12 auf Mangansulfat, dabei bedeutet

$$I \text{ das Verhältnis } \frac{W}{\sqrt[3]{S}}$$

$$\text{und II das Verhältnis } \frac{(S + A) \cdot W}{S + A + W},$$

wobei  $A$ ,  $W$  und  $S$  die Mengen Alkohol, Wasser und Salz in 100 ccm der Schicht sind.

1) B. R. de Bruyn, Zeitschr. f. phys. Chem. 32. p. 98. 1900.

2) G. Bodländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 314. 1891.

Tabelle 9.

 $K_2CO_3$ . Versuchstemperatur 25°.

	A	I	II
Untere Schicht	1,20	20,2	35,9
	2,44	22,6	32,2
	5,15	24,9	28,8
	6,15	25,6	27,9
	6,89	25,7	27,5
	9,93	26,3	26,5
	12,41	26,8	25,3
Obere Schicht	17,69	27,5	25,1
	29,17	29,1	24,3
	36,75	30,7	24,0
	41,65	31,9	23,7
	46,52	32,9	23,1
	49,42	32,7	22,6
	51,53	34,2	22,0
	62,00	33,7	17,4
	67,81	31,5	12,6

Tabelle 10.

 $K_2CO_3$ . Versuchstemperatur 40°.

	A	I	II
Untere Schicht	2,82	23,3	31,2
	3,75	24,0	30,1
	10,50	26,6	26,1
	13,93	27,5	25,1
	13,99	27,6	24,7
Obere Schicht	28,70	29,1	24,0
	34,97	31,4	23,6
	41,17	32,5	23,4
	54,67	35,4	20,2
	60,86	32,4	17,4

Tabelle 11.

 $K_2CO_3$ . Versuchstemperatur 60°.

	A	I	II
Untere Schicht	4,49	23,5	30,0
	8,71	25,8	26,9
	11,91	26,7	25,8
	16,80	27,4	24,6
Obere Schicht	40,35	31,4	23,1
	56,37	31,5	18,9

Tabelle 12.

 $MnSO_4$ . Versuchstemperatur 25°.

	A	I	II
Untere Schicht	8,04	22,7	33,9
	9,93	23,5	32,1
	11,71	24,0	30,8
	17,07	25,3	28,0
Obere Schicht	28,00	31,3	23,5
	34,78	39,1	22,8
	37,86	43,3	22,7
	42,81	49,5	22,6

Zum Vergleich mit den Zahlen, die Bodländer erhielt, folgen hier einige Werte aus Bodländers Abhandlung. Er erhielt bei den unteren Schichten einer Lösung von Ammoniumsulfat in Alkohol-Wassergemischen folgende Werte:

19,02, 19,85, 20,09, 20,04, 19,56,

bei den oberen Schichten:

27,54, 27,25, 26,93, 27,61, 31,71, 31,52 und 40,97.

Das Verhältnis  $I = W/\sqrt[3]{S}$  steigt mit dem Alkoholgehalt der Lösung, erreicht ein Maximum, und fällt dann wieder etwas. Auffallend ist, daß in der unteren Schicht, die mit der oberen das Maximum von I anzeigenden Schicht im Gleichgewicht steht, das Maximum des Wassergehaltes erreicht wird. Bei den Schichten, die einen mittleren Alkoholgehalt besitzen, ist das Verhältnis ziemlich konstant, während es bei sehr wenig Alkoholgehalt sehr stark sinkt. Bemerkenswert ist auch, daß sich das Verhältnis I mit der Temperatur nicht ändert. Für den kritischen Punkt hat es ungefähr den Wert 28, sowohl bei Lösungen mit Kaliumkarbonat, als auch mit Mangansulfat.

In den Tabellen sind in der letzten Reihe die Werte berechnet, die der Ausdruck

$$II = \frac{(S + A) \cdot W}{S + A + W}$$

für die betreffende Lösung annimmt. Diesen Ausdruck haben W. Herz und M. Knoch<sup>1)</sup> an Stelle des Bodländerschen gesetzt, und damit z. B. für NaCl in Glyzerin-Wassergemischen folgende Werte erhalten: 23,4, 28,8, 29,5, 30,4, 29,5 und 16,8 mit steigendem Glyzeringehalt. Es zeigt sich auch hier, daß die Werte für mittlere Alkoholgehalte ziemlich gut konstant sind, während die für wenig oder viel Alkoholgehalt noch stärkere Abweichungen zeigen, als der Bodländersche Ausdruck. W. Herz und M. Knoch haben bei ihren Versuchen ein Maximum dieses Ausdruckes erhalten, während bei meinen Versuchen der Ausdruck mit steigendem Alkoholgehalt immer sinkt.

## II. Teil.

### Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.

#### Einleitung.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser sind eine große Anzahl von Untersuchungen angestellt worden. Ich möchte hier nur die

1) W. Herz u. M. Knoch, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 46. p. 193. 1905.

Arbeiten von Arrhenius<sup>1)</sup>, Cohen<sup>2)</sup>, Lenz<sup>3)</sup>, Völlmer<sup>4)</sup>, Stephan<sup>5)</sup> sowie Jones und Bingham<sup>6)</sup> erwähnen. Diese Arbeiten beziehen sich jedoch beinahe ausschließlich auf ganz verdünnte Lösungen. C. Stephan untersuchte Lösungen bis zu einem Salzgehalt von 5 Proz. Aus seinen Tabellen habe ich folgende Zahlen entnommen, wobei das Leitvermögen  $k$  auf 1 ccm Quecksilber bei 0° als Einheit bezogen ist.

Gehalt an NaCl 2 Proz.

Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol	13,7	35,1	49,0
10°. $k_{10}^{\circ}$	1230	722	540
10°. $k_{20}^{\circ}$	1670	1014	748

Aus dieser Tabelle ersieht man die starke Veränderung der Leitfähigkeit mit dem Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol und mit der Temperatur. Die Leitfähigkeit ist daher sehr geeignet zur Bestimmung des Alkoholgehaltes.

#### Versuche.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit benutzte ich die Methode von F. Kohlrausch. Das Induktorium wurde im Nebenzimmer aufgestellt, um während des Versuches durch sein Geräusch nicht zu stören. Als Meßbrücke diente die Kohlrauschsche Brückenwalze.<sup>7)</sup> Bei Vergleichung mit einem Präzisionsrheostaten wurden die Angaben der Brücke als hinreichend genau für meine Versuche gefunden.

Als Widerstandsgefäße benutzte ich die gebräuchliche U-Rohrform mit gut schließenden Kautschukdeckeln und Platin-elektroden, die von Zeit zu Zeit mit der Lummer-Kurlbaum-schen Flüssigkeit<sup>8)</sup> frisch platinirt wurden. Die Widerstands-

1) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 9. p. 487. 1892.

2) E. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. 25. p. 1. 1898.

3) R. Lenz, Mém. de Pétersb. 30. Nr. 7 p. 64. 1882.

4) K. Völlmer, Wied. Ann. 52. p. 328. 1894.

5) C. Stephan, Wied. Ann. 17. p. 673. 1882.

6) H. Jones u. Bingham, Americ. chem. Journ. 33. p. 481. 1905.

7) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen usw. p. 42. 1898.

8) F. Kohlrausch u. L. Holborn, l. c. p. 9.

gefäße wurden in ein großes Wasserbad gestellt, dessen Temperatur durch Umrühren und Zugabe von Wasser während des Versuches auf ein  $1/20^{\circ}$  konstant gehalten werden konnte. Als Versuchstemperatur, die an einem in  $1/10^{\circ}$  geteilten Thermometer abgelesen werden konnte, wählte ich  $15^{\circ}$ . Die Eichung der Widerstandsgefäße geschah mittels der sogenannten Normalflüssigkeiten, die nach Kohlrausch und Holborn<sup>1)</sup> hergestellt wurden. Die dabei verwendeten Salze wurden von E. Merck in Darmstadt als puriss. bezogen, und wurden sämtlich durch Umkristallisieren aus der heiß gesättigten Lösung und Eindampfen gereinigt.

Die Widerstandskapazitäten ergaben bei

Gefäß I für KCl  $1/10$  norm. 3,7833, MgSO<sub>4</sub> max. 3,7816,  
Mittel: 3,7825.

Gefäß II für KCl norm. 64,075, NaCl ges. 64,117, MgSO<sub>4</sub> max. 64,089,  
Mittel: 64,094.

Das Gefäß I wurde für schlecht leitende, das Gefäß II für gut leitende Lösungen gebraucht.

Das zu den Versuchen nötige Wasser wurde in bekannter Weise durch Destillation hergestellt.

Das verwendete Kaliumkarbonat wurde von E. Merck in Darmstadt als „purissimum“ bezogen, erwies sich als genügend rein, und wurde vor Gebrauch durch mehrstündiges Erhitzen im Trockenofen auf ungefähr  $160^{\circ}$  und Abkühlenlassen im Exsikkator entwässert.

Die Lösungen von Kaliumkarbonat in Gemischen von Alkohol und Wasser wurden in folgender Weise hergestellt. Zunächst wurde der Alkoholgehalt eines Gemisches von Wasser und Alkohol bestimmt mittels eines Ostwaldschen Pyknometers bei  $15^{\circ}$  und mit Hilfe der Tabellen von Landolt und Börnstein.<sup>2)</sup> Dann wurde dem Gemisch so lange Kaliumkarbonat zugesetzt, bis Schichtenbildung eintrat. Hierauf wurde von demselben Alkohol-Wassergemisch so viel zugesetzt, daß die Schichtenbildung wieder verschwand (Temperatur der Lösung ca.  $15^{\circ}$ ). Es konnten dann aus dieser Lösung und dem Alkohol-Wassergemisch beliebig viele Lösungen hergestellt

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, l. c. p. 76.

2) H. Landolt u. R. Börnstein, Phys.-chem. Tabellen p. 224. 1894.

werden, die alle den gleichen Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol besitzen.

Der Salzgehalt  $S$  (g Salz in 100 ccm der Lösung) wurde durch Titration bestimmt, und die Leitfähigkeit  $K$  nach der oben beschriebenen Methode, wobei als Einheit der Leitfähigkeit die Leitfähigkeit eines Körpers angenommen wurde, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen, denen die Kurven in Fig. 11 entsprechen, zusammengestellt. Der Prozentgehalt des Alkohols bezieht sich auf 100 g des Lösungsmittels.

Tabelle 13.

 $C_2H_5OH$  0 % (Wasser).

$S$	$K$
68,42	0,1674
58,89	0,1925
43,14	0,2081
41,08	0,2069
34,41	0,1986
27,51	0,1809
20,69	0,1531
13,69	0,1147
6,90	0,0653

Tabelle 14.

 $C_2H_5OH$  2,0<sub>2</sub> %.

$S$	$K$
51,69	0,1859
45,92	0,1904
43,75	0,1909
34,70	0,1825
26,49	0,1631
17,67	0,1253
8,77	0,0720

Tabelle 15.

 $C_2H_5OH$  4,0<sub>3</sub> %.

$S$	$K$
43,44	0,1750
42,41	0,1750
35,79	0,1700
28,96	0,1560
21,22	0,1320
14,48	0,0995
7,20	0,0572

Tabelle 16.

 $C_2H_5OH$  6,0<sub>2</sub> %.

$S$	$K$
35,99	0,1557
30,27	0,1462
24,22	0,1306
18,23	0,1085
12,22	0,0798
6,14	0,0455

Tabelle 17.

 $C_2H_5OH$  8,0<sub>2</sub> %.

$S$	$K$
32,47	0,1379
27,07	0,1271
21,87	0,1134
16,29	0,0921
10,60	0,0664
5,43	0,0378

Tabelle 18.

 $C_2H_5OH$  9,9<sub>7</sub> %.

$S$	$K$
29,33	0,1221
24,62	0,1112
19,83	0,0970
14,90	0,0787
9,85	0,0572
5,12	0,0324

Tabelle 19.  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  15,18 %/o.

S	K
24,07	0,0899
18,30	0,0752
11,92	0,0531
6,32	0,0318

 Tabelle 20.  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20,18 %/o.

S	K
18,99	0,0626
14,34	0,0509
9,75	0,0366
5,23	0,0221

 Tabelle 21.  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  28,1 %/o.

S	K
12,21	0,0318
8,27	0,0235
4,14	0,0137

 Tabelle 22.  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  38,8 %/o.

S	K
5,96	0,0117
2,97	0,0069

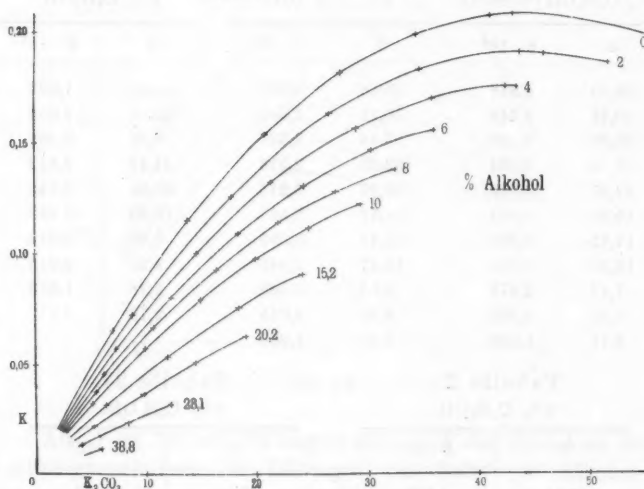


Fig. 11.

Die Lösungen mit Mangansulfat wurden aus in der Dissertation angeführten Gründen so hergestellt, daß ein Glaskolben mit Stöpsel leer gewogen wurde. Dann wurde eine geeignet erscheinende Menge Alkohol (99,3 Proz.) zugegeben und das Ganze wieder gewogen. Hieraus konnte die Menge einer



Lösung von Mangansulfat in Wasser berechnet werden, die zugegeben werden mußte, damit in 100 g der Gesamtlösung eine bestimmte Anzahl Gramm reinen Alkohols enthalten waren. Diese Menge wurde dann zugegeben und zwar zuletzt tropfenweise. Da ein Tropfen ca. 0,05 g wiegt, und immer über 50 g Lösung zugegeben werden mußte, so konnten die Lösungen mit hinreichend großer Genauigkeit hergestellt werden.

Die Werte für Mangansulfat finden sich in den folgenden Tabellen. Hier bezieht sich der Alkoholgehalt auf die ganze Lösung, und nicht wie bei Kaliumkarbonat nur auf das Lösungsmittel. Der Salzgehalt ist hier durch die Salzmenge ausgedrückt, die sich in 100 g der Lösung befindet. Den Tabellen entsprechen die Kurven in Fig. 12.

Tabelle 23.  
0%  $C_2H_5OH$  (Wasser).

S	K. $10^3$
38,89	1,888
30,78	3,345
30,22	3,429
26,60	3,834
22,37	4,085
19,99	4,083
17,35	3,961
12,10	3,381
7,47	2,478
6,51	2,265
3,78	1,508

Tabelle 24.  
2%  $C_2H_5OH$ .

S	K. $10^3$
35,38	2,061
35,11	2,085
33,44	2,323
32,28	2,518
26,97	3,213
21,71	3,461
17,15	3,391
12,17	2,940
9,39	2,549
6,88	2,065
3,33	1,218

Tabelle 25.  
4%  $C_2H_5OH$ .

S	K. $10^3$
33,50	1,860
32,18	2,034
28,33	2,498
24,49	2,812
20,64	2,948
16,00	2,863
9,98	2,315
9,26	2,213
5,78	1,619
2,78	0,942

Tabelle 26.  
6%  $C_2H_5OH$ .

S	K. $10^3$
31,96	1,693
27,71	2,096
27,14	2,150
20,34	2,498
16,76	2,470
13,53	2,307
9,00	1,900
5,09	1,297

Tabelle 27.  
8%  $C_2H_5OH$ .

S	K. $10^3$
29,15	1,607
27,10	1,772
24,99	1,936
20,65	2,118
14,74	2,068
8,84	1,628
4,45	1,047

Tabelle 28.

10%  $C_2H_5OH$ .

$S$	$K \cdot 10^2$
27,80	1,470
24,48	1,637
20,21	1,800
16,02	1,802
11,16	1,605
5,97	1,122

Tabelle 29.

12%  $C_2H_5OH$ .

$S$	$K \cdot 10^2$
24,18	1,387
20,08	1,523
17,88	1,538
11,03	1,382
6,40	1,027

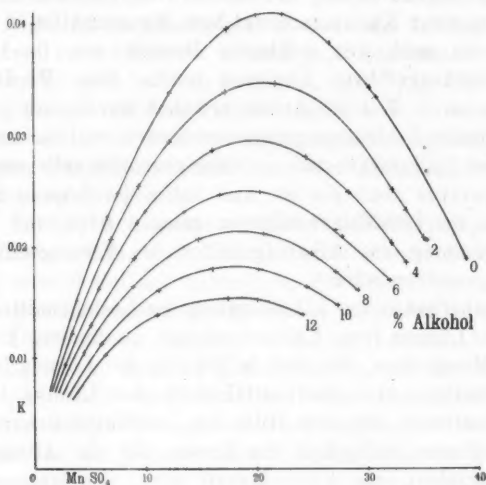


Fig. 12.

Aus Figg. 11 und 12 ergibt sich, daß der Charakter der Leitfähigkeitskurven für Lösungen von Salzen in Alkohol-Wassergemischen derselbe ist, wie für Lösungen der Salze in reinem Wasser. Das Maximum der Leitfähigkeit wird jedoch bei Lösungen von Kaliumkarbonat nicht mehr erreicht, deren Lösungsmittel mehr als ca. 4 Proz. Alkohol enthält, da sich die Lösung schon vorher in zwei Schichten trennt. Bei den Leitfähigkeitskurven für Mangansulfat ist folgende Erscheinung auffallend: Die Leitfähigkeitskurve für Lösungen von Mangan-

sulfat in reinem Wasser verläuft für hohe Salzgehalte beinahe geradlinig. Verlängern wir sie bis zur *S*-Achse, so schneidet sie diese im Punkt  $S = 49$ . In diesen Punkt münden auch alle Verlängerungen der Kurven mit 2–12 g Alkohol in 100 g Lösung.

Ferner ist bei gleichem Salzgehalt die Abnahme der Leitfähigkeit bei geringem Alkoholgehalt des Lösungsmittels größer, als bei hohem Alkoholgehalt. Daher wurde es nicht für nötig gehalten, die Leitfähigkeit auch bei höher prozentigen Alkoholen genauer zu untersuchen. Kamen Lösungen mit höher prozentigem Alkoholgehalte vor, so wurden dieselben durch Zugabe einer Lösung von Kaliumkarbonat bzw. Mangansulfat in Wasser auf den für mich gut meßbaren Bereich von 0–10 Proz. Alkohol zurückgeführt. Übrigens mußte diese Verdünnung, wie schon im I. Teil der Arbeit erwähnt wurde, mit jeder zu untersuchenden Schicht vorgenommen werden, weil die Schichtenbildung bei Kaliumkarbonat und Mangansulfat sehr wenig von der Temperatur abhängig ist, und daher die Lösung zu nahe dem Ende der Leitfähigkeitskurven gelegen wäre, und deshalb die Bestimmung des Alkoholgehaltes des Lösungsmittels zu ungenau geworden wäre.

Um überhaupt den Alkoholgehalt des Lösungsmittels einer beliebigen Lösung von Kaliumkarbonat zu finden, bestimmt man die Menge Salz, die sich in 100 ccm der Lösung befindet, durch Titration, und die Leitfähigkeit der Lösung bei 15°. Hierauf bestimmt man mit Hilfe der Leitfähigkeitskurven für den betreffenden Salzgehalt die Kurve, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Alkoholgehalt gibt, und hat dann für die betreffende Leitfähigkeit den Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol. Entsprechend hat man bei Lösungen von Mangansulfat die Menge Salz durch Abdampfen zu bestimmen, die sich in 100 g Lösung befindet.

#### Resultate.

1. Aus meinen Versuchen geht hervor, daß für Kaliumkarbonat, Mangansulfat und Ammoniumsulfat eine Reihe gesättigter Lösungen besteht, von denen je zwei miteinander im Gleichgewicht stehen können. Bezieht man den Salzgehalt und den Alkoholgehalt dieser Lösungen auf 100 g Wasser, und

wählt den Alkoholgehalt als  $X$ -Achse und den Salzgehalt als  $Y$ -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems, so erhält man, wenn man die verschiedenen gesättigten Lösungen aufträgt (bei derselben Temperatur), eine Kurve, die im ersten Quadranten verläuft, nach unten konvex ist, und sich den beiden Achsen nähert, um schließlich, wie sich aus den theoretischen Arbeiten Schreinemakers und den experimentellen von B. R. de Bruyn ergibt, in die Kurve überzugehen, die das Gleichgewicht zwischen gesättigten Lösungen und dem Salz oder festen Hydraten darstellt.

Eine Lösung, die zwischen der  $X$ - und  $Y$ -Achse und dieser Kurve liegt, ist ungesättigt; liegt aber die Lösung oberhalb der Kurve, so zerfällt sie in zwei ganz bestimmte Schichten. Die Schichten sind dadurch bestimmt, daß sie im Gleichgewicht stehen müssen, und die Verbindungslinie der beiden Punkte, durch die sie in unserem Koordinatensystem dargestellt werden, durch den Punkt gehen muß, der der Zusammensetzung der Gesamtlösung entspricht.

2. Es hat sich weiter ergeben, daß die Temperatur bei Kaliumkarbonat, Mangansulfat und Ammoniumsulfat sehr wenig Einfluß sowohl auf den Eintritt der Schichtenbildung, als auch auf die Zusammensetzung der beiden Schichten ausübt.

3. Die kritische Lösung, d. h. die Lösung, bei der die beiden Schichten einander gleich werden, die also durch den Punkt dargestellt wird, wo die beiden Kurventeile für die obere und untere Schicht zusammentreffen, hat bei Kaliumkarbonat für die untersuchten Temperaturen die gleiche Zusammensetzung.

4. Die Änderung der Schichtungskurven mit der Temperatur erfolgt bei Kaliumkarbonat derart, daß für die oberen Schichten die Schichtungskurve für eine höhere Temperatur höher liegt als für eine niedrigere Temperatur. Für die unteren Schichten mit sehr großem Salzgehalt ist dasselbe der Fall. Bei mittlerem Salzgehalt schneiden sich die Kurven und gehen dann alle durch den kritischen Punkt.

5. Sehr verschieden verhalten sich Kaliumkarbonat und Mangansulfat beim Lösen in Alkohol-Wassergemischen. Während das erstere sich auch dann noch löst, wenn bereits Schichtenbildung eingetreten ist, erhält man beim Lösen von Mangan-

sulfat niemals Schichtenbildung, indem das Salz ungelöst bleibt. Man erhält bei letzterem Schichtenbildung, indem man einer Lösung des Salzes in Wasser Alkohol zusetzt.

6. Der Bodländersche Ausdruck sowie der von W. Herz und M. Knoch zeigen sich für mittlere Alkoholgehalte ziemlich gut konstant.

7. Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, daß sich das Maximum der Leitfähigkeit, das bei Lösungen von Kaliumkarbonat und Mangansulfat in reinem Wasser auftritt, mit steigendem Alkoholgehalt zu Lösungen mit sinkendem Salzgehalt verschiebt. Die Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt bei gleichem Salzgehalt sehr rasch ab.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann für die Anregung und mannigfache Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen besten Dank aussprechen, ebenso auch Hrn. Prof. Dr. A. Wehnelt und Hrn. Prof. Dr. R. Reiger.

Erlangen, Januar 1908.

(Eingegangen 10. Januar 1908.)



Fig. 1.



Fig. 2.

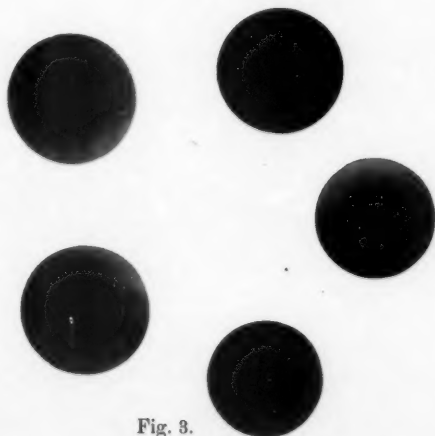


Fig. 3.

Chr. Jensen.

